FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

A. KURTENACKER

128. BAND

ZWEITES UND DRITTES HEFT

MIT 31 ABBILDUNGEN IM TEXT

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
SPRINGER-VERLAG · BERLIN UND HEIDELBERG
1948

Z.anal. Chem.

Preis RM 18.-

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden von etwa 30–40 Bogen vereinigt werden. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten, an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von RM 32.– je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 25 Sonderabdrucke. Weitere Exemplare können z. Z. auch gegen Berechnung nicht geliefert werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München, Trogerstraße 56
Fernsprecher 4 05 99

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40
Berlin-Charlottenburg, Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

Band 128

Inhaltsverzeichnis.

Heft 2/3

Originalabhandlungen.

Seite

Krause, Hugo, Maßanalytische Bestimmung einer Reihe von Metall-Ionen durch Phosphattitration. (Frankfurt/M., 18. 12. 1879) 99

Klement, Robert und **Rudolf Dmytruk,** Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit) II. Quantitative Abtrennung von Natrium. (Bernau b. Berlin, 12. 9. 1899) 106

Klement, Robert und **Rudolf Dmytruk,** Notiz über die Abtrennung von Oxalsäure und Weinsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit). (Bernau b. Berlin, 12. 9. 1899) 109

Soos, Ilona, Beiträge zur Gasanalyse. VII. Über die Bestimmung von wenig Äthylen in Gasmischungen. Mit 1 Textabbildung 110

Hertelendi, László, Über die Verluste, die bei der Auflösung von Metallen und Legierungen entstehen. Mit 1 Textabbildung. 115

Könen, Hermann, Über die Bestimmung des Phenolgehaltes im Flußwasser. (Viersen/Rheinland, 22. 3. 1900) 127

Hertelendi, László, Die Vorbereitung von Metall- und Legierungsmustern zur Analyse: Homogenisierung durch Zusammenschmelzen. 129

Halfter, Georg, Vorläufige Mitteilung über eine colorimetrische Bestimmung von o-, m- und p-Nitrotoluol mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure. (Gleiwitz, 15. 7. 1914) 140

Murgulescu, I. G. und **E. Latiu,** Die konduktometrische Bestimmung der freien Säure im Aluminiumsulfat. Mit 2 Textabbildungen. 142

Hertelendi, László und **J. Jovanovich,** Bleibestimmung durch Umwandlung des elektrolytisch abgeschiedenen BleiIV-oxyds mittels Erhitzens zu BleiII-oxyd. 151

Mika, Joseph, Über die Anwendung der photometrischen Indikation in der Maßanalyse 159

Lang, Rudolf, Nachweis von seleniger neben telluriger Säure mittels ZinnII-chlorids. (Brünnlitz, 27. 5. 1887). 164

Lang, Rudolf, Neuer katalytischer Nachweis von Molybdän. (Brünnlitz, 27. 5. 1887) 165

Fortsetzung III. Umschlagseite

Maßanalytische Bestimmung einer Reihe von Metall-Ionen durch Phosphattitration.

Von

Hugo Krause, Aschaffenburg.

(Privatlaboratorium.)

(Eingegangen am 14. Dezember 1944.)

In zwei früheren Abhandlungen[1] hat Verfasser für die maßanalytische Bestimmung von Zink-, Mangan- und Cadmium-Ionen eine kurz als „Phosphattitration" bezeichnete Methode bekanntgegeben, die auf der Einwirkung von solchen Salzlösungen auf eine genau eingestellte Lösung von Diammoniumhydrogenphosphat beruht, wobei die genannten Metall-Ionen als Ammoniummetalldoppelphosphate abgeschieden werden. Bei Magnesium-Ion war das Verfahren nicht exakt durchführbar. Mit den angeführten drei Metallen ist aber das Anwendungsgebiet der Phosphattitration bei weitem nicht erschöpft; durch Einführung einer Resttitration läßt sie sich für eine ganze Reihe weiterer Metalle, für die zum Teil maßanalytische Bestimmungen noch gar nicht bekannt sind, nutzbar machen. Dieses abgeänderte Verfahren besteht darin, durch einen größeren Überschuß an Diammoniumhydrogenphosphatlösung, weiterhin kurz „Phosphatlösung" genannt, unter passenden Arbeitsbedingungen das zu bestimmende Metall als unlösliches Phosphat auszufällen und im Filtrat den Überschuß an Phosphatlösung durch eine genau eingestellte Zinklösung zurückzutitrieren. Aus der Mengendifferenz der Phosphat-Ionen in der Phosphatlösung vor und nach der Fällung des zu bestimmenden Metalls kann dessen Menge berechnet werden.

Da die Phosphattitration in nicht zu verdünnter Lösung erfolgen soll, wurde für die weiterhin zu beschreibenden Versuche eine doppelt so starke Phoshatlösung wie früher benutzt, die also jetzt 0,2 Mol Diammoniumhydrogenphosphat in einem Liter enthielt. 26,4 g des Salzes wurden in Wasser gelöst; die Lösung wurde mit 9–10 g Phenol versetzt und auf ein Liter aufgefüllt. Der genaue Phosphorsäuregehalt wurde gewichtsanalytisch festgestellt; er betrug 195,2 mg H_3PO_4 in 10,00 ml. Auch die für die Titration nötige Ammoniumacetatlösung war doppelt so stark wie früher, also 50%ig. Die Zinklösung war zunächst die früher benutzte mit 200,7 mg Zn in 10,00 ml, entsprechend 300,8 mg H_3PO_4.

[1] Diese Z. **126**, 411 (1944); **128**, 18 (1947).

Phosphattitration von Barium-, Strontium- und Calcium-Ion. Diese Ionen werden als wasserunlösliche tertiäre Phosphate abgeschieden, z. B. als $Ba_3(PO_4)_2$. Die Phosphatlösung muß daher einen Überschuß an NH_3 enthalten, sonst erhält man als Fällung Gemische sekundärer und tertiärer Phosphate. Diese tertiären Phosphate bilden schleimige und namentlich bei Strontium und Calcium voluminöse Niederschläge, auch wenn sie heiß gefällt werden. Und sie werden nicht merklich dichter, wenn sie in der Fällungsflüssigkeit einige Minuten gekocht werden. Durch Jenaer Glasfiltertiegel 1G4 oder Berliner Porzellanfiltertiegel A2 lassen sie sich an der Pumpe klar absaugen und auswaschen, wenn auch bei Strontium und Calcium ziemlich langsam. Man soll daher zur Analyse nicht zu viel Substanz anwenden; die Mengen in den später angegebenen Beispielen sind angemessen. Beim Auswaschen rührt man bei abgestellter Pumpe die vorher gut abgesaugte Erdalkaliphosphatpaste mit dem Waschwasser immer erst gleichmäßig an. Durch das Absaugen geraten die Tropfen der ammoniakalischen Flüssigkeit im Vakuum unter dem Tiegelboden in schäumendes Sieden und versprühen feinste Tröpfchen an die oberen Wandungen des Vorstoßes; die ruhiger abfließenden Tropfen des nachfolgenden Waschwassers nehmen diese versprühten Tröpfchen nicht vollständig mit, so daß es nötig ist, den oberen Teil des Vorstoßes zwei- bis dreimal mit insgesamt etwa 7–8 ml Wasser nachzuspülen. Filtrat und Waschwasser werden zusammen in großen, etwa 26 mm weiten Reagensgläsern aufgefangen. Nach annähernder Neutralisation der erhaltenen Lösung mit 50%iger Essigsäure gibt man noch 10–15 Volumprozente der Flüssigkeit an dieser Säure im Überschuß sowie etwa ein Volumsiebentel an 50%iger Ammoniumacetatlösung zu den vereinigten Filtraten und titriert den Überschuß an Phosphat in der früher beschriebenen Weise heiß mit der eingestellten Zinkchloridlösung zurück.

Für die Versuche wurden folgende Lösungen benutzt: 1. Eine etwa 0,1 Mol je 1 Liter enthaltende Lösung von Bariumchlorid mit 0,1359 mg Ba in 10,00 ml nach Gewichtsanalyse. 2. Eine 0,1 Mol je 1 Liter enthaltende Lösung von Strontiumchlorid; gravimetrisch festgestellter Gehalt 90,3 mg Sr in 10,00 ml. 3. Eine 0,1 Mol je 1 Liter enthaltende Calciumchloridlösung mit dem gravimetrisch festgestellten Gehalt von 48,5 mg Ca in 10,00 ml.

Bariumtitrationen. In einem engen Reagensrohr wurden zu 10,00 ml Phosphatlösung erst 2–2,5 ml carbonatfreie 25%ige Ammoniaklösung und dann 10,00 ml der unter 1. angegebenen Bariumchloridlösung beigemischt unter ruhigem Umdrehen des gut verschlossenen Rohrs. Nach 5 Min. langem Stehen wurde durch einen der vorhin genannten Filtertiegel abgesaugt und fünfmal mit je 3 ml Wasser gewaschen, alles bei Zimmertemperatur. Nach dem Abspülen des Vorstoßes gab das sechste Waschwasser nach 15 Min. langem Erhitzen im schwach siedenden Wasserbad keine Molybdänreaktion mehr. Ebenso wurden auch alle weiteren Prüfungen auf Phosphorsäure ausgeführt. Zurücktitriert wurde mit 4,37 ml der vorhin erwähnten Zinkchloridlösung. Dies entspricht $4{,}37 \cdot 30{,}08$ mg = 131,4 mg H_3PO_4, folglich wurden zur Fällung des Bariums verbraucht 195,2 — 131,4 = 63,8 mg H_3PO_4, die 134,1 mg Ba entsprechen.

Gewichtsanalytisch waren 135,9 mg festgestellt. Bei drei weiteren, in gleicher Weise ausgeführten Analysen wurden 4,35, 4,35 und 4,36 ml Zinkchloridlösung verbraucht, entsprechend 135,4, 135,4 und 135,0 mg Ba.

Bei zwei in entsprechender Weise durchgeführten Analysen mit nur je 5,00 ml Bariumchloridlösung wurden 5,41 und 5,42 ml Zinklösung verbraucht, was 68,3 und 67,7 mg Ba bedeutet gegenüber dem gravimetrischen Wert 68,0 mg.

Das Absaugen und Auswaschen der Bariumphosphatfällung dauert etwa 10–15, die ganze Analyse 40–45 Min.

Strontiumtitrationen. Die Arbeitsweise entsprach völlig der für Barium, der Niederschlag ist aber voluminöser und erfordert für Absaugen und Auswaschen 25–30 Min., so daß die ganze Analyse etwa eine Stunde beansprucht. Bei drei Analysen mit je 10,00 ml der erwähnten Strontiumchloridlösung wurden für die Rücktitration verbraucht 4,30, 4,27 und 4,27 ml Zinklösung, entsprechend 88,4, 89,6 und 89,6 mg Sr. Gravimetrisch waren 90,3 mg gefunden worden.

Zwei Analysen mit je 5,00 ml Strontiumchloridlösung ergaben 5,36 und 5,37 ml Zinklösung als Verbrauch, was 45,6 und 45,2 mg Sr ergibt. Gravimetrischer Wert 45,2 mg.

Calciumtitrationen. Auch hier wurde genau wie bei Barium gearbeitet; der Phosphatniederschlag ist noch voluminöser als Strontiumphosphat, daher dauert das Absaugen und Auswaschen und damit die ganze Analyse noch etwas länger als bei Strontium. Das sechste Waschwasser war auch hier phosphatfrei.

Drei Analysen mit je 10,00 ml der benutzen Calciumchloridlösung ergaben bei der Rücktitration einen Verbrauch von 3,80, 3,80 und 3,81 ml Zinklösung, entsprechend 49,6, 49,6 und 49,4 mg Ca; gravimetrisch waren 48,5 mg gefunden worden. Zwei Versuche mit je 5,00 ml Calciumchlorid-Lösung ergaben 5,17 und 5,15 ml Zinklösung als Verbrauch, entsprechend 24,2 und 24,7 mg Ca.

Magnesium-Titrationen. Wie früher[1] gezeigt, ist eine auf der Bildung von Ammoniummagnesiumphosphat beruhende direkte Titration von Magnesium nicht durchführbar. Dagegen liefert das Verfahren der Rücktitration recht befriedigende Ergebnisse. Hierzu wurde eine rund 0,1 Mol je 1 Liter enthaltende Magnesiumchloridlösung benutzt; die Gewichtsanalyse ergab 23,73 mg Mg in 10,00 ccm.

Die Arbeitsweise war folgende. In ein Reagensglas werden 10,00 ml Phosphatlösung, 3 ml 25%ige Ammoniaklösung und 10,00 ml der Magnesiumlösung gegeben; das Glas wird mit Gummistopfen gut verschlossen und bei Zimmertemperatur 5 Min. lang hin und her gewiegt. Dann läßt man noch 15 Min. stehen und saugt hierauf durch einen Filtertiegel ab. Man bringt den Niederschlag gleich auf die Filterplatte und saugt anfangs nur schwach, weil die feinste Trübung der Flüssigkeit, die nur kurze Zeit gestanden hat, leicht bei starkem Saugen durch die niederschlagsfreie Filterplatte etwas hindurchgeht. Gewaschen wird fünfmal mit 3%iger Ammoniaklösung; nach dem Abspritzen des Vorstoßes gibt das sechste Waschwasser nur eine ganz schwache Molybdänreaktion. Ebenso verhält sich ein siebentes und achtes Waschwasser; das Ammoniummagnesiumphosphat ist in 3%igem Ammoniak nicht völlig unlöslich. Das Ergebnis der Titration wird aber durch diesen Umstand noch nicht beeinflußt. Das Filtrat wird mit 50%iger Essigsäure annähernd neutral gemacht, wodurch schon eine ausreichende Menge Ammoniumacetat in der Flüssigkeit gebildet wird; dann gibt man noch 10–15 Volumprozente dieser Essigsäure im Überschuß hinzu und titriert wie sonst heiß mit der eingestellten Zinkchloridlösung. Verbraucht wurden 3,32 ml, entsprechend 99,9 mg

[1] Diese Z. **128**, 22 (1947).

H_3PO_4. Demnach wurden zur Fällung des Magnesiums benötigt 195,2 — 99,9 = 95,3 mg H_3PO_4, entsprechend 23,65 mg Mg. Zeitdauer der Analyse etwa eine Stunde. In zwei weiteren, in gleicher Weise durchgeführten Bestimmungen wurden 3,32 und 3,31 ml Zinklösung verbraucht und so 23,65 und 23,71 mg Mg gefunden. Zwei mit nur je 5,00 ml Magnesiumchloridlösung durchgeführte Analysen gaben jedesmal 4,90 ml Zinklösung als Verbrauch, entsprechend 11,86 mg Mg, alles in guter Übereinstimmung mit der Gewichtsanalyse.

Aluminium-Titrationen. Als Versuchslösung diente eine 0,1 Mol je 1 Liter enthaltende Aluminiumsulfatlösung; nach Gewichtsanalyse enthielt sie 55,9 mg Al in 10,00 ml.

Das Aluminium-Ion wird hier als $AlPO_4$ ausgefällt; man darf aber der Phosphatlösung kein Ammoniak zugeben, da sonst auch Hydroxyd entsteht. Weiter hat sich bei den Versuchen ergeben, daß der Aluminiumphosphatniederschlag ständig, auch nach achtmaligem Waschen, Phosphorsäure an das Waschwasser abgibt; eine deutliche Molybdänreaktion wurde immer wieder schon nach wenigen Minuten erhalten. Aluminium-Ionen gingen nicht in das Waschwasser über. Die Analyse mußte also so durchgeführt werden, daß ein Auswaschen des gefällten Aluminiumphosphats vermieden wurde. Daher wurde folgendermaßen gearbeitet.

In einem kleinen Reagensglas gibt man zu 10,00 ml Phosphatlösung 5,00 ml der Aluminiumlösung, verschließt das Glas, wiegt einige Male auf und ab, läßt noch 5 Min. stehen und saugt dann durch einen Filtertiegel in ein größeres Reagensglas ab. Dieses, der Filtertiegel und der dazu gehörige Vorstoß müssen vollkommen trocken sein, damit das Volumen der den Phosphatniederschlag enthaltenden Flüssigkeit sich nicht im geringsten ändert. Darum soll auch die Pumpe während des Absaugens nur 15–25 sec in Tätigkeit sein; alsdann schließt man das evakuierte Reagensglas ab, damit keine Verdunstungsverluste eintreten. Hält das Vakuum gut, ist in 3 Min. der größte Teil der Flüssigkeit, etwa 12 ml, klar abgesaugt und der Filtertiegelrückstand hat bereits eine breiige Beschaffenheit angenommen. Man hebt das Vakuum auf und mißt vom Filtrat 10,00 ml zur Rücktitration ab. Darin sind 2/3 der nicht vom Aluminium verbrauchten Phosphat-Ionen enthalten, falls das ursprüngliche Volumen von 15,00 ml unverändert geblieben ist und das wahre Volumen des ausgefällten Aluminiumphosphats als vernachlässigbar klein angenommen wird, was zweifellos zutrifft. Die 10,00 ml Filtrat können mit ganz wenig Ammoniak erst annähernd lackmusneutral gemacht werden, was aber nicht unbedingt nötig ist; dann gibt man 2 ml der 50%igen Ammoniumacetatlösung und 1,2–1,5 ml Essigsäure hinzu und titriert wieder mit Zinklösung heiß zurück. Verbraucht wurden 2,05 ml Zinklösung, entsprechend 61,7 mg H_3PO_4; demnach sind in den 15,00 ml der Gesamtflüssigkeit 92,5 mg H_3PO_4. Die Al-Ionen verbrauchten also 195,2 — 92,5 = 102,7 mg H_3PO_4, die 28,2 mg Al entsprechen. Die Gewichtsanalyse lieferte 28,0 mg Al in 5,00 ml Lösung. Die ganze Analyse dauert etwa 30 Min.

Bei zwei weiteren Analysen genau gleicher Art wurden jedesmal 2,04 ml Zinklösung zur Rücktitration verbraucht, was 28,4 mg Al entspricht.

In anderen Versuchen wurden 20,00 ml Phosphatlösung mit 10,00 ml der Aluminiumlösung gefällt und dann etwa 23 ml Filtrat ohne Volumänderung abgesaugt, was 9–10 Min. dauerte. Zur Rücktitration von 20,00 ml Filtrat wurden 4,17, 4,15 und 4,15 ml Zinklösung verbraucht, enstprechend 55,7, 55,9 und 55,9 mg Al in 10,00 ml Lösung. Gravimetrischer Wert 55,9 mg.

Gleich gute Ergebnisse erhielt man, wenn der Phosphatlösung 1 ml Essigsäure vor der Fällung zugesetzt worden war, die Fällung also in schon ziemlich stark essigsaurer Lösung erfolgte.

ChromIII-Titrationen. Bei dieser ebenfalls recht genauen Bestimmung muß die Phosphatfällung in der Siedehitze erfolgen, um vollständig zu sein. Als Chromlösung diente eine etwa 0,1 Mol je 1 Liter enthaltende Chromalaunlösung, deren genauer Gehalt gewichtsanalytisch zu 54,1 mg Cr in 10,00 ml bestimmt wurde. Die neu hergestellte Zinklösung enthielt in 10,00 ml 197,2 mg Zn, entsprechend 295,6 mg H_3PO_4. Die folgende Arbeitsweise hat sich bewährt.

10,00 ml Phosphatlösung werden in einem 50 ml fassenden Becherglas zum gelinden Sieden erhitzt; unter fortgesetztem schwachen Kochen läßt man in etwa einer Min. 10,00 ml der Chromalaunlösung zufließen. Man kocht noch 5 Min. weiter, kühlt dann rasch auf unter 50° ab und saugt durch den Filtertiegel. Nachgewaschen wird sechsmal mit je 3 ml einer kalten oder schwach lauwarmen 2%igen Lösung von Ammoniumacetat. Saugt und wäscht man heiß, erhält man oft trübe Filtrate, ebenso, wenn man nur mit kaltem reinen Wasser wäscht. Mitunter zeigt nach dem Abspülen des Vorstoßes auch das siebente Waschwasser noch eine ganz schwache Molybdänreaktion. Das Waschen geht etwas langsam; Absaugen und Waschen erfordern zusammen etwa 15 Min. Zeit. Nach Zusatz von etwa 1/6 des Gesamtfiltrats an Ammoniumacetatlösung und 10–15 Volumprozent der Flüssigkeit an Essigsäure wird mit Zinkchloridlösung heiß zurücktitriert. Verbraucht wurden 3,15 ml Zinklösung, die 93,1 mg H_3PO_4 entsprechen; demnach für Chrom verbraucht 195,2 — 93,1 = 102,1 mg H_3PO_4. Dies entspricht 54,2 mg Cr. Die Gewichtsanalyse lieferte 54,1 mg. In weiteren gleichartig ausgeführten Bestimmungen wurden in 10,00 ml der Chromalaunlösung 54,2 und 53,9 mg Cr gefunden. In zwei Analysen mit nur je 5,00 ml Chromalaunlösung wurden für die Rücktitration 4,88 und 4,87 ml Zinklösung verbraucht, was 27,1 und 27,2 mg Cr entspricht. Die ganze Analyse dauerte etwa 45 Minuten.

BleiII-Titration. Für diese Titration diente eine neu hergestellte Phosphatlösung mit einem gewichtsanalytisch ermittelten Gehalt von 200,8 mg H_3PO_4 in 10,00 ml.

Das BleiII-Ion läßt sich mit großer Genauigkeit durch direkte Phosphattitration bestimmen. Für die Versuche wurde eine nahezu neutrale, etwa 0,1 Mol je 1 Liter enthaltende Bleinitratlösung benutzt, deren Gehalt gewichtsanalytisch zu 206,5 mg Pb in 10,00 ml festgestellt wurde.

Gibt man zu der heißen Phosphatlösung allmählich eine nicht mineralsaure Bleilösung, so entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, der sich ziemlich schnell absetzt, so daß man im geklärten Teil der Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von Bleilösung das Auftreten erneuter Trübungswolken gut beobachten kann. Wenn nach etwa 5–10 Min. langem Erhitzen im kochenden Wasserbad ungefähr 80–90% der benötigten Bleilösung zugeflossen sind, wird die Fällung dichter und krystallinisch und nimmt die Form flimmernder Blättchen an. Diese schon mit bloßem Auge gut sichtbare Umwandlung zeigt das nahe Ende der Titration an. Die krystallinische Fällung ist in verdünnter Phosphor- und Essigsäure unlöslich, leicht löslich in ver-

dünnter Salpetersäure und recht merkbar löslich auch in Ammoniumacetatlösung. Ein Zusatz dieses Salzes ist hier aber ganz entbehrlich. Zur Titration wird die Bleilösung, wenn sie nicht nahezu neutral ist, erst mit Soda neutralisiert, bis eben eine schwache Trübung bestehen bleibt, die mit wenig Essigsäure wieder beseitigt wird. Die Titration soll in schwach essigsaurer Lösung erfolgen. Die praktische Durchführung der Bestimmung erläutert das nachfolgende

Beispiel. In einem Reagensglas erhitzt man 5,00 ml Phosphatlösung mit 0,3 ml Essigsäure im kochenden Wasserbad und läßt die vorhin angegebene Bleilösung allmählich unter Schütteln oder Umrühren zufließen. Die gute Absitzfähigkeit der Fällung erlaubt rasches Arbeiten. Wenn etwa 9 ml Bleilösung zugegeben sind, wird die Fällung krystallinisch; die weiterhin gegen Ende der Titration noch zufließenden Tropfen erzeugen dann einen fast sofort krystallinisch werdenden Niederschlag, weshalb die Trübungswölkchen durch die letzten noch nötigen Tropfen Bleilösung nicht mehr so stark sind wie zu Anfang, aber doch noch deutlich genug, um das Titrationsende meist innerhalb *eines* Tropfens der zur Verwendung gekommenen Bleilösung sicher erkennen zu können. Verbraucht wurden 10,23 ml Bleilösung, in der gravimetrisch 211,3 mg Pb ermittelt wurden. Die angewendeten 5,00 ml der neuen Phosphatlösung entsprechen 212,3 mg Pb, da, wie weiterhin gezeigt werden wird, die krystallinische Fällung die Formel $PbHPO_4$ besitzt. Dauer der Analyse 15–20 Min.

Zwei in genau gleicher Art durchgeführte Bestimmungen ergaben 10,23 und 10,21 ml Verbrauch an Bleilösung, worin gravimetrisch 211,3 und 210,8 mg Pb festgestellt wurden.

Bei drei weiteren Analysen wurden je 10,00 ml Phosphatlösung und je 0,6 ml Essigsäure vorgelegt und 20,45, 20,48 und 20,48 ml Bleilösung verbraucht. Der zugehörige Bleigehalt ist nach Gewichtsanalyse 422,3. 422,9 und 422,9 mg, während den 10,00 ml Phosphatlösung 424,6 mg Pb entsprechen.

Es empfiehlt sich, den Essigsäuregehalt in der Flüssigkeit so zu bemessen, daß gegen das Titrationsende hin in je 10 ml Flüssigkeit etwa 0,2 ml 50%ige Essigsäure enthalten sind. Ist also die zu bestimmende Bleilösung erheblich verdünnter als die hier angegebene, was sich ja während der Titration zeigt, gibt man noch etwas Essigsäure nach. So wurde in den beiden folgenden Analysen gearbeitet.

50,00 ml der eingangs erwähnten Bleilösung wurden auf 100,00 ml aufgefüllt und damit je 5,00 ml Phosphatlösung nach Zusatz von zunächst nur 0,3 ml Essigsäure titriert. Nach Verbrauch von gut 10 ml Bleilösung, die noch ganz zuletzt kräftige Trübungen erzeugte, wurden nochmals 0,3 ml Essigsäure zugesetzt; hierauf wurde zu Ende titriert. Verbraucht wurden 20,48 und 20,50 ml an verdünnter Bleilösung, entsprechend 211,5 und 211,7 mg Pb.

Die krystallinischen Bleifällungen wurden erst mit kaltem Wasser und zuletzt mit Methanol gründlich gewaschen, an der Luft und dann über Calciumchlorid getrocknet und analysiert.

0,2358, 0,3365 g Sbst.: 0,2351, 0,3362 g $PbSO_4$; 0,0880, 0,1263 g $Mg_2P_2O_7$.
$PbHPO_4$ (Mol.-Gew.) 303,20. Ber.: Pb 68,34, PO_4 31,33.
Gef.: Pb 68,12, 68,26; PO_4 31,85, 32,03.

Die etwas hohen Werte von PO_4 rühren von etwas in den Bleiphosphatkryställchen eingeschlossenem Ammoniumphosphat her, wie gezeigt werden konnte.

Das erhaltene Bleiphosphat bildete unter dem Mikroskop meist längliche und dann oft der Länge nach miteinander verwachsene Blättchen, die bis zu $2 \cdot 10^{-2}$ cm messen und unregelmäßig zackige Begrenzungslinien zeigen. Seine Löslichkeit in kaltem wie heißem Wasser ist so gering, daß das kalte Filtrat vom Salz durch Natriumsulfid überhaupt nicht, das heiße Filtrat erst in mehrere Zentimeter dicker Schicht eine eben noch wahrnehmbare Bräunung gab.

Uranyl-Titration. Uranyl-Ion läßt sich, wie vorauszusehen war, durch Phosphattitration exakt bestimmen. Für die Versuche diente eine etwa 0,05 Mol je 1 Liter enthaltende Lösung von Uranylnitrat, die nach gravimetrischer Bestimmung 118,7 mg U in 5,00 ml enthielt. Die Phosphatlösung enthielt 196,4 mg H_3PO_4 in 10,00 ml. Die Arbeitsweise gemäß dem nachfolgend beschriebenen Beispiel liefert gute Ergebnisse.

10,00 ml Phosphatlösung, 2 ml 50%ige Ammoniumacetatlösung und 0,3–0,5 ml Essigsäure werden über freier Flamme zu beginnendem Sieden erhitzt, mit 5,00 ml der Uranyllösung versetzt und noch 5 Min. weiter in schwachem Kochen erhalten. Dann wird heiß durch einen dichten Filtertiegel abgesaugt, anfangs mit geringem Unterdruck in dem zum Auffangen des Filtrats dienenden Reagensglas, weil sonst leicht ein trübes Filtrat erhalten wird. Weiter wird sechsmal mit je 3,5–4 ml heißer, 2%iger Ammoniumacetatlösung nachgewaschen. Dieses Waschen des sehr feinflockigen Niederschlags erfordert ¾ bis 1 Stunde Zeit, man darf aber den festgesaugten Niederschlag nicht etwa aufrühren, weil dann das Filtrat sich wieder trübt. Im siebenten Waschwasser bekommt man keine oder fast keine Molybdänreaktion mehr. Zu dem etwa 40 ml betragenden Filtrat gibt man 6 ml 50%ige Ammoniumacetatlösung und 5,5–6 ml Essigsäure und titriert mit Zinklösung die nicht als Ammoniumuranylphosphat ausgeschiedenen Phosphat-Ionen zurück. Von der 197,2 mg Zn in 10,00 ml enthaltenden Zinklösung, die 295,6 mg H_3PO_4 entsprechen, wurden 4,99 ml verbraucht, entsprechend 147,5 mg H_3PO_4. Demnach sind für die Fällung verbraucht 196,4 — 147,5 = 48,9 mg H_3PO_4, die 118,8 mg U entsprechen statt 118,7 nach gravimetrischer Bestimmung.

Drei weitere in gleicher Weise durchgeführte Titrationen ergaben 4,96, 4,99 und 4,97 ml verbrauchte Zinklösung, entsprechend 121,0, 118,8 und 120,2 mg U.

Wegen des zeitraubenden Auswaschens erfordert die ganze Analyse 1¼ bis 1½ Stunden Zeit; es empfiehlt sich daher nicht, sehr viel mehr als etwa 100 mg U für die Analyse zu benutzen, damit das Auswaschen durch zu viel Niederschlag nicht noch mehr verzögert wird.

Um das Auswaschen zu umgehen, wurde das bei der früher beschriebenen Phosphattitration des Aluminiums erfolgreich benutze Verfahren auch für Uran versucht.

10,00 ml Phosphatlösung, 2,00 ml Ammoniumacetatlösung, 0,50 ml Essigsäure und 5,00 ml der Uranyllösung wurden im Reagensglas gemischt, dieses wurde mit Gummistopfen gut verschlossen und im kochenden Wasserbad 5 Min. erhitzt. Nach raschem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde vorsichtig und bei nach 30 sec. abgeschlossenem Vakuum abgesaugt, bis nach 8–10 Min. reichlich 10 ml Filtrat erhalten worden waren. Hiervon

wurden 10,00 ml zur Rücktitration benutzt. Der festgestellte Verbrauch an Zinklösung wurde dann auf das Volumen der Gesamtflüssigkeit, nämlich 10,00 + 2,00 + 0,50 + 5,00 = 17,50 ml umgerechnet. Volumänderungen sollten bei dieser Arbeitsweise nicht eintreten, abgesehen von den gewiß vernachlässigbaren durch das Mischen der vier Lösungen und durch den Ausfall des wahren Volumens des Ammoniumuranylphosphats. Vier derart in etwa 40 Min. durchgeführte Analysen ergaben aber zwischen 111,0 und 113,8 mg liegende Werte für U, also deutlich zu wenig, so daß die geschilderte Arbeitsweise nicht anwendbar ist.

Die Mehrzahl der für diese Veröffentlichung nötigen Gewichtsanalysen hat meine Tochter LUISE KRAUSE ausgeführt.

Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit) II*. Quantitative Abtrennung von Natrium.

Von

ROBERT KLEMENT und RUDOLF DMYTRUK[1].

(Eingegangen am 10. Dezember 1945.)

Für die quantitative Bestimmung des Natriums bei Gegenwart von Phosphorsäure ist deren Abtrennung erforderlich. Hierfür stehen mehrere Verfahren zur Verfügung, die sämtlich darauf beruhen, daß die Phosphorsäure in eine unlösliche Verbindung übergeführt und dann dieser Niederschlag abfiltiert wird[2]. Im Filtrat kann sodann die Bestimmung des Natriums nach einem bekannten Verfahren erfolgen. Abgesehen von dieser zeitraubenden Operation ist „die Gefahr der Zuführung kleiner Mengen des zu bestimmenden Ions mit den Reagenzien bei Natrium ganz besonders groß; nötigenfalls müssen Blindversuche gemacht werden"[2]. Hieraus folgt, daß die Bestimmung des Natriums bei Gegenwart von Phosphorsäure mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft ist, die aus dem Wege zu räumen lohnend sein dürfte.

In den Harzaustauschern, die von der I. G. Farbenindustrie[3] unter dem Namen „Wofatit" in verschiedenen Mustern hergestellt werden, liegen Stoffe vor, die es ganz allgemein ermöglichen, Ionen wahlweise aus Lösungen zu binden und bei geeigneter Behandlung des Austauschers wieder frei-

* 1. Mitteilung, diese Z. **127**, 2 (1944).

[1] Auszug aus der Diplomarbeit von R. DMYTRUK, Universität Prag 1944.

[2] FRESENIUS, R. u. G. JANDER: Handbuch der analytischen Chemie, Dritter Teil, Band Ia, S. 33 und S. 112 (Berlin 1940).

[3] GRIESSBACH, R.: Beiheft Nr. 31 zu der Z. Ver. Dtsch. Chem.; Angew. Chem. **52**, 215 (1939).

zumachen. Von den beiden Gruppen der Austauscher, nämlich Anionen- und Kationenaustauscher, kommt für das hier angestrebte Ziel vor allem ein Anionenaustauscher (z. B. Wofatit M) in Betracht. Durch diesen können die Phosphationen festgehalten werden, während die Natriumionen in der Lösung verbleiben, die dann der quantitativen Bestimmung zugeführt wird.

Es wurden zunächst Vorversuche bei Abwesenheit von Phosphorsäure durchgeführt, um zu erproben, ob die eingebrachten Mengen an Natrium nach der Behandlung mit dem Austauscher wiedergefunden werden. Der Austauscher Wofatit M wurde mit 5 n Salzsäure in der 1. Mitteilung[1] auf S. 4 angegebenen Weise vorbereitet. Sodann wurde die aus Natriumchlorid p. a. (Merck) bereitete, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte Analysenlösung auf den Austauscher gebracht und wie unten ausführlich beschrieben, weitergearbeitet. Hierbei traten erhebliche Fehlbeträge an Natrium auf, die bis zu — 2,5% ausmachten (s. Zahlentafel S. 108). Diese Fehlbeträge lassen sich wohl nur so deuten, daß bei der Herstellung des Austauschers vereinzelte kationenbindende Gruppen frei geblieben waren, an denen sich das Natriumion anlagern konnte. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, wurde der Austauscher nach der Aktivierung mit Salzsäure mit einer gesättigten Natriumchloridlösung vorbehandelt, um diese kationenbindenden Gruppen durch Natriumionen abzusättigen und dann wie üblich chlorfrei und vor allem natriumfrei gewaschen. Der weitere Verlauf der Analyse war der übliche. In der Tat wurden auf diese Weise bessere Ergebnisse erzielt, die jedoch bis zu 0,5% zu hoch lagen (s. Zahlentafel S. 108).

Bei Zusatz von Phosphorsäure waren die Minusfehler ohne Vorbehandlung des Austauschers mit gesättigter Natriumchloridlösung etwa die gleichen wie bei deren Abwesenheit. Das ausgewogene Natriumsulfat enthielt aber außerdem merkliche Mengen Phosphat, deren Betrag schwankte und bei einigen quantitativen Bestimmungen Werte zwischen 2,0 und 12,6 mg H_3PO_4 ergab. War jedoch der Austauscher mit gesättigter Natriumchloridlösung vorbehandelt, so waren bei Anwesenheit von Phosphorsäure nicht nur die Natriumwerte innerhalb annehmbarer Fehlergrenzen richtig (s. Zahlentafel), sondern das ausgewogene Natriumsulfat war auch phosphatfrei oder enthielt höchstens unwägbare Spuren davon.

Ausführung des Verfahrens.

1. *Vorbereitung des Wofatits M.* Etwa 50 g mit Wasser einige Stunden vorgequollener Wofatit M werden in ein zuvor mit destilliertem Wasser angefülltes Glasrohr (s. 1. Mitteilung, Abb. 1), „Säule" genannt, bis zur kugelförmigen Erweiterung eingetragen und das Wasser bis zur Oberfläche der Wofatitschicht abgelassen. Nun werden 100 ml 5 n HCl in die Kugel gefüllt, durch Öffnen des Hahnes mit dem Wofatit in Berührung gebracht und 10 Minuten stehen gelassen. Dann wird die Salzsäure langsam durchlaufen gelassen und danach durch dauernd aufgegebenes destilliertes Was-

Zahlentafel.

Bestimmung von Natrium nach Abtrennung von Phosphorsäure mittels Wofatit M.

Angewendet mg Na	Zugesetzt mg H_3PO_4	Ohne Vorbehandlung: Gefunden mg Na	Ohne Vorbehandlung: Fehler in %	Ohne Vorbehandlung: Im ausgewogenen Na_2SO_4 gefunden mg H_3PO_4	Mit Vorbehandlung: Gefunden mg Na	Mit Vorbehandlung: Fehler in %
35,4		34,7	— 2,0			
39,4		39,1	— 0,8		39,5	+0,3
45,3		44,6	— 1,6		45,4	+ 0,2
58,0		57,1	— 1,5		58,0	± 0
65,7		64,1	— 2,5		66,1	+ 0,5
19,7	160				19,6	— 0,5
37,4	160	36,9	— 1,3	2,0	37,6	+ 0,3
38,4	320	38,2	— 0,5	12,6	38,5	+ 0,3
39,3	160	38,9	— 1,0	4,3	39,3	± 0
51,5	160	51,4	— 0,2	8,3	51,7	+ 0,4
62,5	265	61,2	— 2,1		62,3	— 0,3
62,5	265	60,9	— 2,7			
62,5	265	61,5	— 1,6			
69,6	288	68,9	— 1,0		69,7	+ 0,1
77,3	320	75,7	— 2,1		77,1	— 0,3
77,3	106	75,3	— 2,6		77,3	± 0

ser (etwa 1 l) aus der Säule ausgewaschen. Nunmehr wird der Wofatit mit 35 ml gesättigter Natriumchloridlösung in der gleichen Weise behandelt. Um alles Natrium aus der Säule zu entfernen, muß sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen werden. Hierzu werden 3 l destilliertes Wasser langsam durch die Säule durchlaufen gelassen. Diese Menge ist ausreichend, um Natriumfreiheit der Säule zu erlangen. Diese Vorbehandlung, die mit mehreren Säulen gleichzeitig vorgenommen werden kann, dauert etwa 1 Stunde.

2. *Durchführung der Abtrennung der Phosphorsäure und Bestimmung des Natriums.* Die Analysenlösung, in der bei Gegenwart von Phosphorsäure Natrium bestimmt werden soll, wird in die Kugel der nach 1. vorbereiteten Säule gebracht. Zweckmäßig ist bei der in der 1. Mitteilung angegebenen Größe der Säule jeweils ein Volumen von etwa 20 ml der Lösung anzuwenden. Die Lösung soll nur ganz schwach sauer sein, damit eine sichere Abtrennung der Phosphorsäure gewährleistet ist. Durch Öffnen des Hahnes wird die Lösung in die Wofatitschicht gebracht und darin 20 Minuten stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Kugel mit destilliertem Wasser nachgespült und durch Öffnen des Hahnes die Lösung langsam abgezogen. Kugel und Säule werden mit 150–200 ml destilliertem Wasser unter langsamem Abtropfen nachgewaschen[1]. Die erhaltene phosphorsäurefreie Lö-

[1] Die Wofatitschicht darf niemals leer laufen. Es muß daher beim Ablaufenlassen der Analysenlösung oder beim Auswaschen usw. dauernd Wasser, Salzsäure oder gesättigte Natriumchloridlösung in die Kugel nachgefüllt werden.

sung (insgesamt also etwa 200–250 ml) wird jetzt der Natriumbestimmung zugeführt. Im Falle der hier gewählten Bestimmungsform als Natriumsulfat wird die Lösung in einer Platinschale eingedampft, wobei schließlich die zur Umwandlung des Chlorides in Sulfat nötige Menge Schwefelsäure und einige Körnchen Ammoniumpersulfat (um die in der Lösung immer enthaltenen, aus dem Austauscher stammenden, geringen organischen Verunreinigungen zu zerstören) zugesetzt werden.

3. *Weiterverwendung der Säule.* Nach dem Abziehen der Analysenlösung muß die vom Wofatit M gebundene Phosphorsäure wieder entfernt werden. Dies geschieht durch Behandlung der Säule mit etwa 100 ml 5 n Salzsäure, die langsam durch die Säule durchtropfen gelassen werden. Die Säule wird danach mit 1 l destilliertem Wasser ausgewaschen, gemäß 1. mit 35 ml gesättigter Natriumchloridlösung vorbehandelt, mit 3 l destilliertem Wasser nachgespült und ist nun wieder für eine neue Analyse bereit. Es kann eine große Anzahl von Bestimmungen mit *einer* Füllung ausgeführt werden, ohne daß eine Erschöpfung der Säule eintritt.

Zusammenfassung.

Mittels Harzaustauschers Wofatit M wird die Abtrennung der Phosphorsäure von Natrium durchgeführt. Das Natrium kann danach in einer bekannten Weise quantitativ bestimmt werden.

Der I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Wolfen, danken wir für die freundliche Unterstützung der Versuche durch Bereitstellung der Wofatitmuster.

Notiz über die Abtrennung von Oxalsäure und Weinsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit).

Von

Robert Klement und Rudolf Dmytruk.

(Eingegangen am 10. Dezember 1945.)

Die den qualitativen Analysengang störenden Oxalat- und Tartrat-Ionen können auf die gleiche Weise durch den Harzaustauscher Wofatit KS entfernt werden, wie dies für die Phosphorsäure beschrieben ist[1]. Das Abtrennungsverfahren ist erprobt worden an Mischungen von je m/50 Lösungen von Natriumoxalat bzw. Seignettesalz mit je m/50 Lösungen von $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, denen jeweils so viel verdünnte Salzsäure zugesetzt wird, daß entstandene

[1] Klement R.: diese Z. **127**, 2 (1944).

Niederschläge gerade in Lösung gebracht werden. Aus diesen Lösungen werden die Kationen an den Austauscher Wofatit KS gebunden, während die störenden Oxalat- bzw. Tartrat-Ionen frei bleiben und durch Auswaschen mit Wasser entfernt werden. Die von dem Wofatit gebundenen Kationen werden danach durch 5 n Salzsäure aus diesem freigemacht und können nach dem Vertreiben der Hauptmenge der Salzsäure mittels Eindampfens nachgewiesen werden. Wegen aller Einzelheiten des Arbeitsverfahrens wird auf die angeführte Mitteilung[1] verwiesen.

Beiträge zur Gasanalyse. VII[2].

Über die Bestimmung von wenig Äthylen in Gasmischungen.

Von

ILONA SOOS.

(Eingegangen am 19. Juli 1944.)

Einleitung. Prinzip der Methode.

Nachdem die Bestimmung von Gasen, die nur einen sehr niedrigprozentigen Gehalt aufweisen, weder mit Hilfe von Volumkontraktion noch mit Hilfe von Druckverminderung ausführbar ist, wurde schon in einer früheren Mitteilung[3] die Kumulation als ein bewährtes Hilfsmittel vorgeschlagen.

Das zu bestimmende Gas wird mit einem Absorptionsmittel in Reaktion gebracht; aus der Menge des dabei entstandenen Reaktionsproduktes, das natürlich leicht meßbar sein muß, wird der Gehalt des gesuchten Gases ermittelt.

Bei der Bestimmung des Äthylens kommen folgende Reagenzien in Betracht: Rauchende Schwefelsäure, Bromwasser, Kaliumdichromat + Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und saure QuecksilberII-nitratlösung. Wie aus einer noch früheren Arbeit hervorgeht[4], liefert sowohl die QuecksilberII-nitratlösung als auch das Bromwasser bei dem Druckverfahren wie bei dem Volumverfahren gute Ergebnisse. Darum wollte ich diese beiden Verfahren zur Bestimmung kleiner Äthylenmengen benutzen und aus dem entstandenen Reaktionsprodukt die Menge des Äthylens ermitteln.

Ich habe versucht, die Kumulation von Äthylen zuerst in der sauren QuecksilberII-nitratlösung von W. D. TREADWELL und F. A. TAUBER[5] vor-

[1] KLEMENT, R.: diese Z. **127**, 2 (1944).
[2] VI. Mitt.: SZABÓ, Z.: diese Z. **127**, 192 (1944).
[3] SZABÓ, Z. u. ILONA SOOS: diese Z. **127**, 181 (1944).
[4] SZABÓ, Z. u. ILONA SOOS: diese Z. **126**, 246 (1943).
[5] Helv. chim. Acta **2**, 601, 606 (1919).

zunehmen, die als Reagens eine 20%ige QuecksilberII-nitratlösung, gelöst in 2 n Salpetersäure benutzen. Dieses Verfahren habe ich in folgender Weise modifiziert. Das Äthylen enthaltende Gasgemisch brachte ich mit der entsprechenden Menge Reagens zusammen, welche das Äthylen absorbiert. Das Äthylen enthaltende Reagens wurde mit einer bekannten Menge Bromwasser versetzt, damit das Äthylen in Dibromäthylen übergeht. Der Überschuß von Brom wurde jodometrisch zurückgemessen. Dieses Verfahren gibt keine zufriedenstellenden Resultate, da infolge der zwischen dem QuecksilberII-nitrat und dem Brom auftretenden Reaktion die Ergebnisse streuen. Eine Möglichkeit der Kumulation liefert jedoch die Reaktion zwischen Äthylen und Brom und damit auch die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung kleiner Äthylenmengen. Das Verfahren beruht auf folgendem Prinzip: Das Äthylen bindet das Brom als Dibromäthylen; das überschüssige Brom wird jodometrisch zurückgemessen:

$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2.$$

Dieses Prinzip verwertete F. Haber bei der titrimetrischen Bestimmung des Äthylens; das gleiche Verfahren benutzten auch wir, um große Äthylenmengen auf Grund der Druckmessung zu bestimmen[1]. In diesem Falle beseitigen wir das überschüssige Brom mit einer Natriumhydroxydlösung. Das gleiche Verfahren wollte ich bei der Bestimmung kleiner Äthylenmengen anwenden, aber ich bestimmte nicht die Druckverminderung, sondern maß die unverbrauchte Brommenge. Auch in diesem Falle wurde der Bromüberschuß mit einer Natriumhydroxydlösung gebunden, damit kein Bromverlust stattfinden kann, wenn die Flüssigkeit von der Gasmischung getrennt wird. Die Grundbedingung des Verfahrens ist, daß das entstandene Äthylenbromid durch Natriumhydroxyd nicht zersetzt wird.

Versuche habe ich in zwei Richtungen angestellt. Zuerst habe ich die Methode für den Fall ausgearbeitet, daß das Äthylen in der Gasmischung allein zu bestimmen ist. Diese Versuche habe ich in einem Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel und Hahn ausgeführt.

Wenn aber die anderen Bestandteile der Gasmischung nach der Bestimmung des Äthylens ebenfalls einer quantitativen Analyse unterworfen werden sollen, dann muß dieser Kolben mit einem Gefäß vertauscht werden, aus dem das Gas und die Reagenslösung getrennt entnommen werden können.

Verfahren I.

Äthylen ist allein zu bestimmen.

Die Versuche habe ich in einem 500 ml fassenden, mit eingeschliffenem Stöpsel, mit Hahn und Normalschliff versehenen Kolben ausgeführt. Die zur Bestimmung nötigen Reagenzien sind folgende:

[1] Szabó, Z. u. Ilona Soos: diese Z. **126**, 246 (1943).

0,1 n $KBrO_3$ + KBr-Lösung,
2 n Schwefelsäure,
2 n Natronlauge,
0,02 n und 0,05 n $Na_2S_2O_3$-Lösung.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht folgendermaßen: Ich führte 20,00 ml 0,1 n $KBrO_3$ + KBr-Lösung in den Kolben ein (genau gemessen mit einer auf 0,01 ml eingeteilten Bürette). Darauf evakuierte ich den Kolben, führte das zu prüfende Gas ein und säuerte mit 10,00 ml 2 n Schwefelsäure an. Den Kolben schüttelte ich 5 Min., danach gab ich so viel 2 n NaOH-Lösung dazu, daß sich die Lösung entfärbte oder ganz blaßgelb wurde. Nach 3–5 Min. langem Stehen gab ich zur Lösung etwas Kaliumjodid und säuerte mit 2 n Schwefelsäure an. Nach 10 Min. langem Stehen maß ich das freigewordene Jod je nach der Brommenge mit 0,02 n oder 0,05 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zurück.

Die Versuchsergebnisse sind aus der Tabelle 1 zu ersehen:

Bei diesen Versuchen verdünnte ich das Äthylen mit Stickstoff.

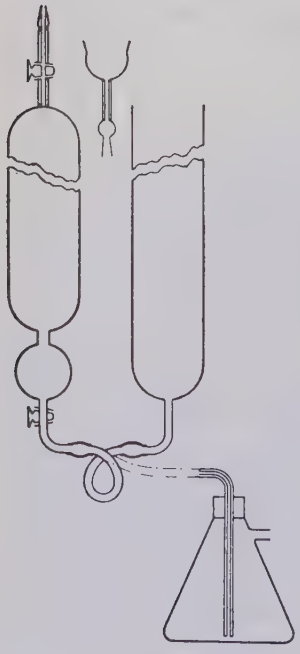


Abb. 25.

Das Äthylen verdünnte ich außerdem noch mit Sauerstoff, Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxyd. Zur Verdünnung benutzte ich so viel Gas, daß im Kolben fast Atmosphärendruck vorhanden war, also die Äthylenkonzentration zwischen 0,073 und 3,07% schwankte.

Die Ergebnisse sind ebenfalls aus Tabelle 1 zu ersehen.

Man erkennt, daß die Natriumhydroxydzugabe die Bestimmung nicht stört. Das Verfahren liefert in Gegenwart von Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxyd gute Ergebnisse.

Verfahren II.

Außer dem Äthylen sind auch die weiteren Bestandteile des Gasgemisches zu bestimmen.

Nachdem die Vorbedingungen der Bestimmung in dem Verfahren I geklärt waren, habe ich versucht, die Äthylen enthaltende Flüssigkeit von der Gasmischung so zu trennen, daß weder die Zusammensetzung der Gasmischung sich ändert, noch ein Verlust der Äthylenbromid und überschüssiges Brom enthaltenden Flüssigkeit entsteht. Deswegen benutzte ich die folgende Versuchsanordnung: Das Reaktionsgefäß besteht aus einem ungefähr 800 ml fassenden Glasrohr (Abb. 25), dessen unteres Ende mit einem Hahn verschlossen ist. Das untere Ende des Rohres, an dem sich der

Hahn befindet, ist rechtwinklig nach der Seite gebogen. Am oberen Ende des Reagensgefäßes befindet sich ein Capillarhahn und an dessen Ende ein Normalschliff. Das untere Ende des Reagensgefäßes verengt sich an einer Stelle und ist hier mit einer Marke versehen. Das Volumen der unteren Kugel faßt 50–60 ml. Das Reaktionsgefäß ist mit Hilfe eines Gummi-

Tabelle 1.

Nr.	C_2H_4 verwendet	0,1 n $KBrO_3$-Lösung	$Na_2S_2O_3$-Lösung		C_2H_4 gefunden	Differenz
	ml	ml	ml	Normalität	ml	ml
			Verdünnung mit Stickstoff			
1	0,366	20,00	39,35	0,05 n	0,361	— 0,005
2	0,732	„	38,68	„	0,732	± 0
3	2,492	„	35,50	„	2,497	+ 0,005
4	5,284	„	30,52	„	5,261	— 0,023
5	10,956	„	20,20	„	10,989	+ 0,033
6	15,343	„	30,86	0,02 n	15,348	+ 0,005
			Verdünnung mit Sauerstoff			
1	0,226	20,00	39,60	0,05 n	0,222	— 0,004
2	0,557	„	38,05	„	0,555	— 0,002
3	1,942	„	36,50	„	1,942	± 0
4	6,462	„	28,32	„	6,477	+ 0,015
5	11,810	„	46,70	0,02 n	11,834	+ 0,024
6	14,796	„	33,58	„	14,745	— 0,051
			Verdünnung mit Wasserstoff			
1	0,219	20,00	39,60	0,05 n	0,222	+ 0,003
2	0,442	„	39,21	„	0,444	+ 0,002
3	2,098	„	36,22	„	2,098	± 0
4	5,155	„	30,71	„	5,156	+ 0,001
5	10,310	„	21,74	„	10,356	+ 0,046
6	14,350	„	35,41	0,02 n	14,339	— 0,011
			Verdünnung mit Methan			
1	0,279	20,00	39,50	0,05 n	0,277	— 0,002
2	0,550	„	39,02	„	0,544	+ 0,004
3	2,399	„	35,75	„	2,358	— 0,041
4	4,725	„	31,50	„	4,417	— 0,008
5	9,522	„	22,82	„	9,535	+ 0,013
6	15,300	„	31,31	0,02 n	15,249	— 0,051
			Verdünnung mit Kohlenmonoxyd			
1	0,203	20,00	39,63	0,05 n	0,205	+ 0,002
2	0,793	„	38,56	„	0,799	+ 0,006
3	2,094	„	36,24	„	2,086	+ 0,008
4	6,350	„	28,57	„	6,343	— 0,007
5	10,360	„	21,28	„	10,389	+ 0,029
6	14,962	„	32,45	0,02 n	14,996	+ 0,034

schlauches mit dem Niveaugefäß verbunden. Als Absperrflüssigkeit benutzte ich folgende Lösung: 20%ige Na_2SO_4-Lösung mit 5%iger Schwefelsäure[1].

Das Verfahren wird mit Hilfe des Niveaugefäßes folgendermaßen durchgeführt: Ich füllte das Reaktionsgefäß mit der Absperrflüssigkeit. Durch den oberen Hahn ließ ich das zu prüfende Gas bis zum unteren Zeichen des Gefäßes ein. Durch weiteres Senken des Niveaugefäßes tritt im Reaktionsgefäß Unterdruck ein, wodurch die Reagenzien leicht einzuführen sind. Mit Hilfe des mit Normalschliff versehenen Trichters führte ich zuerst

Tabelle 2.

Nr.	Ursprüngliche Zusammensetzung des Gases			Zusammensetzung des Gases nach Abtrennung des Äthylens	
		in 800 ml ml	in Prozenten %	in 800 ml ml	in Prozenten %
1	O_2 . . .	38,88	4,86	35,52	4,44
	CO . . .	73,84	9,23	74,08	9,26
	CH_4 . .	379,76	47,47	383,44	47,93
	H_2 . . .	180,80	22,60	185,12	23,14
	N_2 . . .	126,72	15,84	126,93	15,86
	C_2H_4 . .	0,47	0,06	0,43	0,05
2	O_2 . . .	20,72	2,59	19,92	2,49
	CO . . .	164,40	20,55	163,68	20,46
	CH_4 . .	224,64	28,08	224,16	28,02
	H_2 . . .	177,04	22,13	175,92	21,99
	N_2 . . .	210,04	26,25	213,23	27,07
	C_2H_4 . .	3,16	0,39	3,17	0,39
3	O_2 . . .	37,84	4,73	36,24	4,53
	CO . . .	64,64	8,08	67,92	8,49
	CH_4 . .	366,88	45,86	367,76	45,97
	H_2 . . .	144,88	18,11	146,24	18,28
	N_2 . . .	177,72	22,21	173,86	22,73
	C_2H_4 . .	8,04	1,00	7,98	1,00
4	O_2 . . .	73,36	9,17	73,92	9,48
	CO . . .	104,48	13,06	102,72	12,84
	CH_4 . .	174,96	21,87	175,28	21,91
	H_2 . . .	116,64	14,58	116,80	14,60
	N_2 . . .	313,87	39,26	314,28	39,28
	C_2H_4 . .	16,69	2,09	17,00	2,12

20,00 ml 0,1 n $KBrO_3$ + KBr-Lösung in das Reaktionsgefäß ein, dann spülte ich den Trichter 4mal mit je 5 ml destilliertem Wasser nach und säuerte am Ende mit 10,00 ml 2 n Schwefelsäurelösung an. Die Verbindung zwischen dem Reaktionsgefäß und dem Niveaugefäß unterbrach ich und schüttelte das Reaktionsgefäß 5 Min. lang. Darauf gab ich mit Hilfe des Trichters so viel Natronlauge von oben zum Reaktionsprodukt hinzu, daß es sich entfärbte oder blaßgelb wurde.

[1] Bayer, F.: Gasanalyse, 2. Aufl., S. 7. Die chemische Analyse, Bd. 39 (1941).

Die Abtrennung der Lösung vom Gasgemisch wurde in folgender Weise durchgeführt: Ich verband den unteren Hahn mit einem Capillarrohr, das ich mit Hilfe eines Gummistöpsels in eine Saugflasche tauchte. Durch das Capillarrohr saugte ich die im Reaktionsgefäß befindliche Flüssigkeit ab und wusch das Reaktionsgefäß 6mal mit 8–10 ml Wasser so durch, daß die Waschflüssigkeit immer an der Wand des Gefäßes herunterfloß. Beim Absaugen achtete ich immer darauf, daß eine Flüssigkeitsschicht von 2 bis 3 mm über dem Hahn blieb. Zum abgetrennten Reaktionsprodukt und zur Waschflüssigkeit gab ich etwas Kaliumjodid und säuerte darauf mit 2 n Schwefelsäure an. Nach 10 Min. langem Stehen maß ich den Jodüberschuß mit 0,05 n oder 0,02 n $Na_2S_2O_3$-Lösung.

Die Analyse des Gasgemisches erfolgte nach den gewohnten Verfahren. Zu einer Analyse benutzte ich 70–80 ml Gas. Zuerst ermittelte ich den Sauerstoffgehalt mit Hilfe einer alkalischen Natriumhydrogensulfitlösung, dann bestimmte ich die Menge des Kohlenmonoxyds mit einer neutralen KupferI-chloridlösung und durch Explosion die Menge des Methans und des Wasserstoffs. Zu dem Gasgemisch, dessen Zusammensetzung bekannt war, gab ich eine abgemessene Probe Äthylen. Den Äthylengehalt des Gasgemisches ermittelte ich mittels des oben beschriebenen Verfahrens; nach Erledigung dieser Bestimmung analysierte ich das zurückgebliebene Gas.

Die Versuchsergebnisse sind aus der Tabelle 2 zu ersehen.

Cluj-Kolozsvár (Rumänien), Institut für anorganische und analytische Chemie an der Universität.

Über die Verluste, die bei der Auflösung von Metallen und Legierungen entstehen.

Von

L. Hertelendi.

(Eingegangen am 23. Juni 1944.)

1. Einleitung.

Bei der Analyse von Metallen und Legierungen ist die erste Maßnahme das Auflösen der gewogenen Probe. Durch die Auflösung entstehen oft Verluste am gewogenen Metall und dadurch Fehler in den Ergebnissen der Analyse. Dies hat zweierlei Ursachen:

1. Zur schnellen und vollständigen Auflösung der zu untersuchenden Metalle wird gewöhnlich eine das Metall gut und schnell lösende Säure oder Lauge verwendet. Die schnelle Lösung ist meist mit einer lebhaften Gasentwicklung (Wasserstoff, Stickoxyde o. dgl.) verbunden, wobei das ent-

stehende Gas kleine Flüssigkeitströpfchen mitreißt. Wenn diese feinen, nebelartigen Tröpfchen weder Zeit noch Gelegenheit haben, sich vom Gas zu trennen und in die Flüssigkeit zurückzugelangen, entstehen Verluste.

2. Die Verluste können auch infolge der besonderen Eigenschaften der einzelnen Metalle während der Lösung eintreten. So entstehen z. B. beim Lösen von Zinn und von Zinnlegierungen mit hohem Zinngehalt in Salzsäure unter Anwendung eines Oxydationsmittels durch die Flüchtigkeit des ZinnIV-chlorids nach L. Hertelendi[1] bedeutende Verluste, wenn man nicht durch die Anwendung entsprechender Gefäße für die Herabsetzung der Verluste sorgt.

Die an zweiter Stelle erwähnten Verluste entstehen nur beim Lösen gewisser Metalle und können durch besondere entsprechende Vorsichtsmaßregeln herabgesetzt oder vermieden werden, während die an erster Stelle erwähnten Verluste allgemein beim Lösen jedes Metalles oder jeder Legierung eintreten und Ungenauigkeiten in den analytischen Ergebnissen bewirken können.

Über die beim Lösen eintretenden Verluste ist in der Literatur wenig erwähnt. Allgemein wird zum Lösen die Anwendung eines mit Uhrglas bedeckten Kochbechers oder Erlenmeyer-Kolbens oder eines Erlenmeyer-Kolbens vorgeschlagen, in dessen Hals ein Trichter hängt. Diese Art der Auflösung wird in jedem Falle als befriedigend angesehen und andere Vorsichtsmaßregeln werden nicht vorgeschrieben. So erwähnt z. B. F. P. Treadwell[2] bei der Beschreibung der quantitativen chemischen Vorgänge das Lösen der Metalle und Legierungen nicht, und bei der Beschreibung der Analysen der einzelnen Legierungen (z. B. bei der Analyse der Bronzelegierung[3]) schlägt er die Anwendung eines mit Uhrglas bedeckten Kochbechers vor. Im einleitenden Teil des Werkes von H. Biltz und W. Biltz[4] ist bei der Beschreibung der allgemeinen analytischen Vorgänge die Art der Auflösung der Metalle und Legierungen auch nicht erwähnt, sondern nur bei der Beschreibung der Analyse der einzelnen Legierungen[5], jedoch auch hier wird nur die Anwendung eines mit Uhrglas bedeckten Kochbechers vorgeschlagen. Im Praktikum von H. Lux[6] wird sowohl im allgemeinen Teil als auch in der Beschreibung der Analyse der Legierungen, z. B. der Bronzeanalyse[7], die Anwendung eines mit Uhrglas bedeckten Kochbechers oder eines Erlenmeyer-Kolbens mit eingehängtem Trichter vorgeschlagen. Der Chemikerfachausschuss des „Metall und Erz e. V."[8]

[1] Diese Z. **124**, 277 (1942).
[2] Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Band, 11. Aufl. (1923).
[3] Treadwell, F. P.: a. a. O. S. 195.
[4] Ausführung quantitativer Analysen, 3. Aufl. (1940).
[5] Biltz, H. u. W. Biltz: a. a. O. S. 228.
[6] Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse (1941).
[7] Lux, H.: a. a. O. S. 143.
[8] Analyse der Metalle, I. Schiedsverfahren (1942).

gibt Analysenvorschriften zahlreicher Metalle und Legierungen an, doch wird die Auflösung der Probe allgemein nur in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas oder in einem Erlenmeyer-Kolben vorgenommen. Auch W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell[1] erwähnen in ihrem Buch die durch die mitgerissenen Tröpfchen verursachten Verluste nicht und schreiben nur bei der Bestimmung der flüchtigen Bestandteile die Wahl entsprechender Methoden vor. Auf die durch das entstehende Gas verursachten Verluste wird von I. M. Kolthoff und E. B. Sandell[2] besonders verwiesen, doch halten diese Autoren es für genügend, wenn die Säure der Probe vorsichtig zugesetzt und die Lösung in einem mit Uhrglas bedeckten Becher vorsichtig vorgenommen wird. Ein besonderes Lösungsverfahren ist von L. W. Winkler[3] beschrieben. Bei der Messinganalyse wird die Lösung in einem Kjeldahl-Kolben vorgenommen, der am Hals eine Einschnürung aufweist. Oberhalb dieser Verjüngung wird Watte eingeführt und nach Beendigung der Auflösung wird die Watte nachgewaschen. Im Berl-Lunge[4] wird von K. Wagenmann bei der Kupferanalyse die Wichtigkeit der durch Gasentwicklung verursachten Verluste erwähnt; zur Herabsetzung derselben wird die Anwendung eines mit einem Uhrglas bedeckten geräumigen Bechers vorgeschlagen und zu ihrer vollständigen Vermeidung wird eine Vorrichtung empfohlen, bei welcher der zur Lösung verwendete Kolben einen eingeschliffenen Aufsatz trägt. Das entwickelte Gas perlt durch den mit Wasser gefüllten Aufsatz und gibt dort die mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen ab. Am Ende des Lösungsvorgangs fließt die Waschflüssigkeit in den Kolben.

In der erwähnten Literatur wird also allgemein zum Lösen die Anwendung eines mit Uhrglas bedeckten Becherglases vorgeschlagen. Die Möglichkeit der Verluste ist außer bei Winkler, bei Wagenmann sowie bei Kolthoff und Sandell gar nicht erwähnt. Auch ist keine Angabe darüber vorzufinden, wie die bei den einzelnen Lösungsmethoden eintretenden Verluste bestimmt wurden. Es ist unbekannt, wie groß tatsächlich die Verluste sind, die beim Lösen in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas eintreten. Bei Analysenmethoden, deren Ungenauigkeit *geringer* ist als die Größenordnung der beim Lösen in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas eintretenden Verluste kann dieses Verfahren beim Lösen nicht angewendet werden. Hingegen ist sie bei einer Analyse, die eine geringere Genauigkeit erfordert, befriedigend. Es wäre wichtig, die absolute Größenordnung der bei dem üblichen Lösen im mit Uhrglas bedeckten Becherglas eintretenden

[1] Applied Inorganic Analysis (1929).

[2] Textbook of quantitative inorganic analysis, S. 233 (1936).

[3] Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Die chem. Analyse **29**, 120 (1931).

[4] Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, II. Band, 2. Teil, 8. Aufl., S. 1175 (1932).

Verluste zu kennen, da in diesem Falle die Lösungsmethode auf die geforderte Genauigkeit abgestimmt werden könnte. Ist bei einer derartigen Lösung der Verlust größer als der „Fehler" der angewendeten Analysenmethode, so muß dieser Verlust auf irgendeine Art herabgesetzt werden. Wenn jedoch der Lösungsverlust geringer ist als der Fehler der angewendeten Analysenmethode, so kann diese Art des Lösens ohne weiteres verwendet werden. Weder L. W. Winkler noch K. Wagenmann hat sich davon überzeugt, ob ein fehlerloser Lösungsverlauf tatsächlich nötig ist, d. h. ob die durch die Auflösung verursachten Verluste einen größeren Fehler bewirken als die Analysenmethode selbst, sie versuchten nur eine verlustfreie Auflösungsmethode auszuarbeiten. Sie haben es nicht gewußt und auch nicht geprüft, ob ihre mit geringeren Verlusten verbundene Auflösungsmethode tatsächlich nötig ist oder nicht.

Um die Frage zu klären, wie hoch die beim Lösen verursachten Fehler sind und ob die allgemein verwendete Auflösungsmethode in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas genügt, oder ob besonders verlustfreie Auflösungsmethoden angewendet werden müssen, wurden die bei den verschiedenen Lösungsmethoden durch die entstehenden Gase verursachten mechanischen Verluste in unserem Laboratorium geprüft.

2. Theoretische Erwägungen.

Es wurde berechnet und in Tabelle 1 zusammengefaßt, wie hoch die Fehler im Endresultat sind, wenn der zu bestimmende Bestandteil in der Probe 1%, 50% bzw. 100% beträgt und beim Lösen verschieden hohe Verluste (und zwar 10%, 1% und 0,1%) auftreten.

Tabelle 1.

Die durch die verschieden hohen Verluste während des Lösens verursachten Fehler.

Prozente des zu bestimmenden Bestandteils in der Probe	Höhe des Verlustes bezogen auf die eingewogene Menge %	Der statt des richtigen Wertes von 1%, 50%, 100% erhaltene Wert	Der durch Lösungsverluste verursachte Fehler absolut %	relativ %
1	10	0,9	0,1	10
	1	0,99	0,01	1
	0,1	0,999	0,001	0,1
50	10	45	5	10
	1	49,5	0,5	1
	0,1	49,95	0,05	0,1
100	10	90	10	10
	1	99	1	1
	0,1	99,9	0,1	0,1

Aus den obigen Daten geht klar hervor, daß der durch den gleich großen Lösungsverlust verursachte Fehler um so höher ist, je größer die Menge

des zu bestimmenden Bestandteiles in der Probe ist. Soll in einer Legierung ein Bestandteil bestimmt werden, der in der Größenordnung von 1% zugegen ist und beträgt der Lösungsverlust 1%, so erhält man als Ergebnis statt 1% bloß 0,99%. Es gibt wenig analytische Verfahren, bei denen mit Sicherheit eine höhere Genauigkeit erreicht werden könnte als diese, es kann also vorausgesetzt werden, daß in diesem Fall ein derartiger Lösungsverlust keine Bedeutung hat. Soll jedoch ein Bestandteil bestimmt werden, der in der Legierung in der Größenordnung von 50% zugegen ist, so werden als Ergebnis statt 50%, bei der Voraussetzung eines gleichen Lösungsverlustes von 1%, 49,5% erhalten. Die meisten analytischen Methoden weisen eine größere Genauigkeit auf, so daß in diesem Falle der Lösungsverlust nicht mehr vernachlässigt werden kann. Es verursacht also bereits ein Lösungsverlust von 1% einen bedeutenden Fehler, wenn der zu bestimmende Bestandteil in der Probe mehr als 50% beträgt. Auf die absolute Höhe der Lösungsverluste wird ein Hinweis erhalten, wenn man folgendes erwägt: Wenn 1 g der Probe eingewogen wird, ist der Verlust von 1% gleich 0,01 g, und wenn diese Probe in 20 ml Säure gelöst wird,so bedeutet dieser Fehler, daß 0,2 ml der zum Lösen benutzten Flüssigkeit in Form von Flüssigkeitströpfchen entweichen. Beim Lösen von Kupferlegierungen in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas kann während der Lösung beobachtet werden, daß der am Uhrglas kondensierte Wassertropfen durch die Kupfer-Ionen blau gefärbt ist. Die Kupfer-Ionen können nur infolge der durch das Gas mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen in die kondensierten Wasserstropfen gelangen. Es ist also anzunehmen, daß durch den Spalt zwischen Uhrglas und Becherglas, durch den das Gas entweichen kann, auch Flüssigkeitströpfchen in großer Menge entweichen können.

Die Bedeutung der Lösungsverluste wird durch drei Faktoren bestimmt, und zwar durch die Größenordnung des zu bestimmenden Bestandteiles, durch die absolute Höhe der während des Lösens eintretenden Verluste und durch die Genauigkeit der angewendeten analytischen Methode. Je größer der prozentuale Wert des zu bestimmenden Bestandteiles in der Probe und je größer die Genauigkeit der angewendeten analytischen Methode ist, um so geringer darf der Lösungsverlust sein. Welche Lösungsmethode bei der Bestimmung eines in einer gewissen Größenordnung vorhandenen Bestandteiles nach einer analytischen Methode mit gegebener Genauigkeit angewendet werden muß, hängt von der absoluten Größe der bei dem Lösungsverfahren eintretenden Verluste ab. Zweck dieser Arbeit ist die Bestimmung der Verluste, die bei den verschiedenen Lösungsverfahren eintreten können, und die Beantwortung der Frage, welches Verfahren in bestimmten Fällen angewendet werden kann.

Zur Bestimmung der Lösungsverluste wurde ein in möglichst großer Reinheit zur Verfügung stehendes Metall gewählt, das mit einer analytischen Methode genau bestimmt werden kann. Es wurde reines Metall und nicht

eine Legierung gewählt, da in diesem Fall der durch die Lösung verursachte Fehler am größten ist und am leichtesten gemessen werden kann. Die Proben wurden auf verschiedene Art gelöst, und in der Lösung wurde die Menge des Metalls bestimmt. Der Unterschied zwischen der gewogenen und der bestimmten Menge ist gleich dem während der Lösung eintretenden Verlust. Zur Durchführung der Versuche schien das elektrolytisch gereinigte Kupfer am geeignetsten zu sein. Zur Bestimmung wurde die elektrolytische Abscheidung gewählt. Die Prüfungsmethode bestand demnach darin, daß das Elektrolytkupfer auf verschiedene Art gelöst und das Kupfer in der Lösung durch Elektrolyse bestimmt wurde.

3. Ausführung und Ergebnisse der Versuche.

Zur Durchführung der Versuche wurde technisches Elektrolytkupfer verwendet, das im Laboratorium durch Elektrolyse noch zweimal gereinigt wurde. Aus diesem Kupfer wurden Späne gefeilt und jedesmal 10 g derselben gelöst. Es wurden fünf verschiedene Lösungsarten geprüft und miteinander verglichen, und zwar:

1. In einem 300 ml-Becherglas, mit Uhrglas bedeckt.

2. In einem 800 ml-Becherglas, mit Uhrglas bedeckt. In diesem Fall stand den Tröpfchen infolge der größeren Abmessungen des Glases mehr Zeit und Möglichkeit zur Verfügung, in die Flüssigkeit zurückzufallen.

3. In einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben, mit Uhrglas bedeckt.

4. Nach L. W. Winkler in einem Kjeldahl-Kolben mit eingeschnürtem Hals, wobei in den Hals desselben über die Einschnürung Watte eingesetzt wurde. Nach Beendigung der Lösung wurde die Watte ausgewaschen. Das Auswaschen der Watte ist einfach, da sich die im Kolben befindliche Luft abkühlt und durch den so entstehenden Druckabfall das Waschwasser einsaugt.

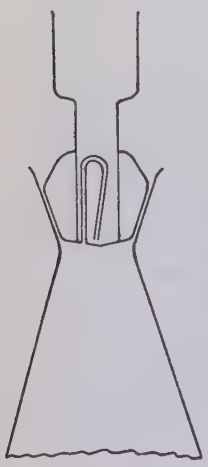


Abb. 26.

5. In einem in Abb. 26 dargestellten Gefäß. Diese Vorrichtung ist eigentlich ein kleines Gaswaschglas, das in das Lösungsgefäß eingeschliffen ist. Bei den Versuchen wurde dieser Aufsatz an ein etwa den Abmessungen eines 300 ml-Becherglases entsprechendes Gefäß mit breitem Durchmesser angeschliffen. Durch die Anwendung eines Gefäßes mit weiter Öffnung konnte nach der Entfernung des Aufsatzes die Elektrolyse im gleichen Gefäß vorgenommen werden, wodurch die beim Umfüllen entstehenden Verluste vermieden wurden. Im allgemeinen ist es zweckmäßiger, wenn der Aufsatz in den Hals eines Erlenmeyer-Kolbens eingeschliffen wird, da ein Schliff mit geringerem Durchmesser einfacher hergestellt und behandelt werden kann. In dieser Vorrichtung kann das Auflösen der Probe derart

vorgenommen werden, daß man die gewogene Probe in das Gefäß bringt, mit der Säure übergießt, dann den eingeschliffenen Aufsatz aufsetzt, in die Mulde oberhalb des Schliffs zwecks vollständiger Abdichtung Wasser füllt und nach dem Beginn der Gasentwicklung auch in den Gaswäscher Wasser gießt. Der Gaswäscher soll so groß sein, daß er durch 10–15 ml Wasser etwa halb gefüllt ist. Die obere Öffnung der Waschflasche wird mit einem Uhrglas bedeckt. Das sich entwickelnde Gas perlt durch die Flüssigkeitssäule und gibt die mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen ab. Man muß darauf achten, daß das Auflösen gleichmäßig verläuft und daß während des Lösens die Gasentwicklung nicht nachläßt und die Temperatur nicht sinkt. Wenn dies eintritt, nimmt der Gasdruck im Gefäß ab und das Waschwasser fließt aus dem Wäscher in die Säure, wodurch dieselbe verdünnt wird. Sobald die Auflösung nahezu beendigt ist, wird das Waschwasser infolge des Druckabfalles in das Gefäß eingesaugt. Das erfolgt normalerweise, bevor das Auflösen vollständig beendigt ist, doch ist in diesem Zeitpunkt die Gasentwicklung so gering, daß sie keinen nennenswerten Verlust verursachen kann. Nach der Beendigung der Auflösung wird Wasser in den Wäscher gegossen, das infolge der Abkühlung und des Druckabfalls eingesaugt wird. Der Wäscher wird zwei- bis dreimal durchgespült, dann wird der Aufsatz entfernt, wobei das in die oberhalb des Schliffs ausgebildete Mulde gefüllte Wasser den Schliff und den inneren Unterteil des Aufsatzes abspült. Letzterer wird auch mit destilliertem Wasser einigemal nachgespült.

Zur Feststellung der Wirkung verschiedener Einflüsse auf die Lösungsverluste wurde mit verdünnter und konz. Säure gearbeitet und das Lösen einmal bei vorsichtiger gelinder Erwärmung und ein anderes Mal durch ständige Erhitzung während der ganzen Zeit der Lösung bis fast zur Siedehitze vorgenommen. Bei diesen Untersuchungen wurden 10 g Kupferspäne abgewogen und gelöst; die Einwage wurde elektrolysiert. Die Einwage wurde so hoch gewählt, um die Genauigkeit der Bestimmung zu erhöhen und um auch die geringsten bei der Lösung eintretenden Verluste zu erfassen. Bei den einzelnen Operationen (Wägung, Elektrolyse u. dgl.) war der Fehler sicher geringer als 0,001 g, so daß die Genauigkeit der Bestimmung bei der Einwage von 10 g Substanz größer als 0,01% war. Auf diese Weise konnte also ein durch das Auflösen erfolgter Fehler in Höhe von 0,01% nachgewiesen werden.

Zum Lösen der 10 g Kupferspäne wurde ein Gemisch von 50 ml Salpetersäure (D 1,2) und 8 ml Schwefelsäure (konz.) verwendet, und zwar einmal unverdünnt und einmal eine auf 100 ml verdünnte Lösung dieses Gemisches. Nach dem erfolgten Lösen wurden die nach Punkt 2, 3 und 4 erhaltenen Lösungen in ein 300 ml-Becherglas übergeführt, während die nach Punkt 1 und 5 erhaltenen Lösungen im gleichen Gefäß elektrolysiert wurden, in dem auch die Lösung erfolgt war. Sie wurden auf 200 ml verdünnt und mit Elektroden nach Cl. Winkler 24 Stdn. mit einer Strom-

stärke von 0,8 bis 1,0 Amp. elektrolysiert. Durch vorausgehende Versuche wurde festgestellt, daß aus einer auf 200 ml verdünnten Lösung das Kupfer aus dem obigen Säuregemisch unter den erwähnten Umständen vollständig abgeschieden wird und in der restlichen Lösung Kupfer nicht mehr nachgewiesen werden kann. Nach der Beendigung der Elektrolyse wurde unter weiterer Stromeinwirkung der Elektrolyt durch Wasser ersetzt und dann die Kathode gewaschen, getrocknet und gewogen.

Die Verluste, die bei den verschiedenen Lösungsmethoden unter verschiedenen Umständen eintraten, sind in den Tabellen 2–5 dargestellt.

Aus den Tabellen geht hervor, daß die entstehenden Verluste vorwiegend von der Art der zur Auflösung verwendeten Gefäße abhängen. In den verschiedenen Gefäßen war das Verhältnis der Verluste sowohl bei schneller als auch bei langsamer Lösung immer nahezu das gleiche,

Tabelle 2.

10 g Kupfer wurden in einem auf 100 ml verdünnten Gemisch von 50 ml Salpetersäure (D 1,2) und 8 ml konz. Schwefelsäure durch vorsichtiges gelindes Erhitzen gelöst.

Art der Auflösung	Lösungszeit Stdn.	Cu eingewogen g	Cu ausgewogen g	Differenz g	Differenz %
1. Im 300 ml-Becherglas, mit Uhrglas bedeckt	—	10,2120	10,2079	—0,0041	— 0,04
2. Im 800 ml-Becherglas, mit Uhrglas bedeckt	—	10,0022	9,9992	—0,0030	— 0,03
3. Im 300 ml-Erlenmeyer-Kolben, mit Uhrglas bedeckt	2–2,5	10,1232	10,1191	—0,0041	— 0,04
4. Nach L. W. Winkler . . .	—	10,3123	10,3121	—0,0002	± 0
5. In der Auflösungsvorrichtung (Abb. 26)	—	10,0775	10,0776	+0,0001	± 0

und zwar wurden bei der Lösung nach Punkt 4 und 5 keine meßbaren Verluste wahrgenommen, während in den mit Uhrglas bedeckten Gefäßen der höchste Verlust im 300 ml-Becherglas, ein kleinerer Verlust im Erlenmeyer-Kolben und ein noch geringerer Verlust im größeren, weiten Becherglas eintrat.

Nach den Tabellen 2–5 wurde der Verlust bei der Auflösung in verdünnter Säure kaum erhöht, wenn die Lösung nicht bei langsamer, milder Erhitzung, sondern rasch durch energische Erhitzung bei Siedehitze erfolgte. Dies war auch zu erwarten, denn wenn hierbei auch einerseits infolge der kräftigeren Gasentwicklung die Menge der in der Zeiteinheit entweichenden Flüssigkeitströpfchen größer war, so war andererseits doch die Lösungszeit kürzer.

Tabelle 3.

10 g Kupfer wurden in einem auf 100 ml verdünnten Gemisch von 50 ml Salpetersäure (D 1,2) und 8 ml konz. Schwefelsäure bei Siedehitze schnell gelöst.

Art der Auflösung	Lösungszeit Stdn.	Cu eingewogen g	Cu ausgewogen g	Differenz g	Differenz %
1. Im 300 ml-Becherglas, mit Uhrglas bedeckt	—	10,1002	10,0949	—0,0053	— 0,05
2. Im 800 ml-Becherglas, mit Uhrglas bedeckt	—	10,0185	10,0144	—0,0041	— 0,04
3. Im 300 ml-ERLENMEYER-Kolben, mit Uhrglas bedeckt	1,5–2	10,5867	10,5823	—0,0044	— 0,04
4. Nach L. W. WINKLER . . .	—	10,6173	10,6170	—0,0003	± 0
5. In der Auflösungsvorrichtung (Abb. 26)	—	10,0012	10,0011	—0,0001	± 0

Bei der Lösung in konzentrierter Säure, wobei auch die Reaktionsgeschwindigkeit höher war, haben auch die Verluste zugenommen (Tabellen 4 und 5). Es ist anzunehmen, daß infolge der heftigen Gasentwicklung die Menge der durch den Gasstrom mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen derart zugenommen hat, daß der dadurch erhöhte Verlust durch die kürzere Lösungszeit nicht mehr ausgeglichen werden konnte.

Die während der Auflösung eintretenden Verluste sind in erster Linie von der Art des Gefäßes abhängig, werden jedoch auch durch die Heftigkeit der Reaktion beeinflußt. Je heftiger die Auflösungsreaktion ist, um so eher muß ein verlustfreies Lösungsgefäß verwendet werden, bzw. muß man bei der Auflösung auf gewöhnliche Art, z. B. im Becherglas oder im ERLENMEYER-Kolben, mit Uhrglas bedeckt, für einen ruhigen Verlauf der Lösungsreaktion sorgen.

Tabelle 4.

10 g Kupfer wurden in einem Gemisch von 50 ml Salpetersäure (D 1,2) und 8 ml konz. Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen vorsichtig langsam gelöst.

Art der Auflösung	Lösungszeit Stdn.	Cu eingewogen g	Cu ausgewogen g	Differenz g	Differenz %
1. Im 300 ml-Becherglas, mit Uhrglas bedeckt	—	10,4817	10,4646	—0,0171	— 0,16
2. Im 800 ml-Becherglas, mit Uhrglas bedeckt	—	10,3721	10,3598	—0,0123	— 0,12
3. Im 300 ml-ERLENMEYER-Kolben, mit Uhrglas bedeckt	0,5–1	10,0121	9,9991	—0,0130	— 0,13
4. Nach L. W. WINKLER . . .	—	10,8173	10,8162	—0,0011	— 0,01
5. In der Auflösungsvorrichtung (Abb. 26)	—	10,1277	10,1278	±0,0001	± 0

Tabelle 5.

10 g Kupfer wurden in einem Gemisch von 50 ml Salpetersäure (D 1,2) und 8 ml konz. Schwefelsäure bei Siedehitze schnell gelöst.

Art der Auflösung	Lösungszeit Stdn.	Cu eingewogen g	Cu ausgewogen g	Differenz g	Differenz %
1. Im 300 ml-Becherglas, mit Uhrglas bedeckt	—	10,2371	10,2149	—0,0222	— 0,22
2. Im 800 ml-Becherglas, mit Uhrglas bedeckt	—	10,3318	10,3122	—0,0196	— 0,19
3. Im 300 ml-Erlenmeyer-Kolben, mit Uhrglas bedeckt	0,25–0,5	10,1826	10,1622	—0,0204	— 0,20
4. Nach L. W. Winkler . . .	—	10,3148	10,3146	—0,0002	± 0
5. In der Auflösungsvorrichtung (Abb. 26)	—	10,4210	10,4209	—0,0001	± 0

In der Tabelle 6 wurden die in den verschiedenen Gefäßen bei den Extremfällen, d. h. einerseits bei langsamer, vorsichtiger Auflösung in verdünnter Säure unter gelindem Erhitzen und andererseits bei schneller Auflösung in konz. Säure bei energischem Erhitzen eintretenden Lösungsverluste angeführt.

Tabelle 6.

Verluste, die bei der Auflösung in den verschiedenen Gefäßen bei vorsichtiger Auflösung (verdünnter Säure, gelindes Erhitzen) und bei energischer Auflösung (starke Säure und starkes Erhitzen bis zum Sieden) eintreten.

Art der Auflösung	Verluste, bezogen auf die Einwage	
	Vorsichtige Auflösung %	Schnelle Auflösung %
1. Im 300 ml-Becherglas, mit Uhrglas bedeckt	0,04	0,22
2. Im 800 ml-Becherglas, mit Uhrglas bedeckt	0,03	0,19
3. Im 300 ml-Erlenmeyer-Kolben, mit Uhrglas bedeckt	0,04	0,20
4. Nach L. W. Winkler	0	0
5. In der Auflösungsvorrichtung nach Abb. 26 . . .	0	0

Aus der Tabelle 6 geht hervor, wie hoch der absolute Wert der Verluste bei den verschiedenen Lösungsarten ist. Bei der allgemein verwendeten Art der Auflösung, und zwar im Becherglas mit Uhrglas bedeckt oder im Erlenmeyer-Kolben, hängt die Größe der Verluste von der Heftigkeit der Reaktion ab. Die Verluste sind stark abhängig von der Art der Auflösung, d. h. ob dieselbe schnell oder langsam und vorsichtig vorgenommen wird. Die von L. W. Winkler beschriebene Methode und die Auflösung in dem in Abb. 26 dargestellten Gefäß sind verlustfrei, bzw. bei diesen Methoden sind die Verluste geringer als 0,01% (Fehlergrenze der Prüfmethode) und

von der Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig. Zwischen dem Lösungsverlauf in mit Uhrglas bedeckten größeren oder kleineren Bechergläsern bzw. im ERLENMEYER-Kolben besteht kein wesentlicher Unterschied der Verluste.

Es wurde berechnet und in der Tabelle 7 zusammengefaßt, wie hoch der Fehler im Endresultat ist, wenn in einem mit Uhrglas bedeckten 300 ml-Becherglas der Verlust bei der vorsichtigen Lösung nach der aus Tabelle 6 entnommenen Angabe 0,04% und bei schneller Lösung 0,22% der eingewogenen Menge beträgt, wobei der zu bestimmende Bestandteil in der Probe in der Höhe von 1%, 50% und 100% zugegen ist.

Nach den Angaben der Tabelle 7 ist der durch die Auflösung verursachte Verlust in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas, wenn von dem

Tabelle 7.

Der durch den Verlust bei der schnellen und bei der vorsichtigen Auflösung in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas von 300 ml verursachte Fehler.

Größenordnung des zu bestimmenden Bestandteiles %	Größe des durch den Auflösungsverlust verursachten Fehlers	
	Vorsichtige Auflösung (Verlust 0,04% der Einwage) %	Heftige Auflösung (Verlust 0,22% der Einwage) %
1	0,004	0,0022
50	0,02	0,11
100	0,04	0,22

zu bestimmenden Bestandteil ein geringer Prozentgehalt zugegen ist, unbedingt geringer als der Fehler der meisten angewendeten analytischen Methoden, und zwar unabhängig davon, ob die Auflösung vorsichtig oder schnell erfolgte. Wenn also von dem zu bestimmenden Bestandteil nur ein geringer Prozentgehalt zugegen ist, kann der zu prüfende Stoff in jedem Fall und durch eine beliebig schnelle Reaktion in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas aufgelöst werden. Wird die Auflösung langsam und vorsichtig durchgeführt, so beträgt der durch den Lösungsverlust verursachte Fehler auch dann, wenn von dem zu bestimmenden Bestandteil ein höherer Prozentgehalt zugegen ist, nur etwa 0,02–0,04%. Ist dieser Fehler geringer als der Fehler der angewendeten analytischen Methode, dann kann der Lösungsverlust vernachlässigt und die Lösungsmethode verwendet werden. Man muß aber unbedingt darauf achten, daß die Auflösung langsam und vorsichtig verläuft, da andernfalls der Lösungsverlust einen größeren Fehler verursacht (etwa 0,1–0,2%) als die Genauigkeit der allgemein verwendeten analytischen Methoden beträgt. Soll die Bestimmung eines in einem höheren Prozentgehalt vorhandenen Bestandteils mit größerer Genauigkeit vorgenommen werden, so muß man eine verlustfreie Methode anwenden, wie z. B. die von L. W. WINKLER vorgeschlagene oder die an Hand von Abb. 26 beschriebene Methode.

Schließlich muß noch bemerkt werden, daß sich die mitgeteilten Daten auf bei der Auflösung von 10 g Kupfer eingetretene Verluste beziehen. Es kann angenommen werden, daß bei der Auflösung geringerer Mengen abweichende Werte entstehen. Wahrscheinlich sind jedoch diese Abweichungen unbedeutend, da die Verluste unter sonst gleichen Umständen sich im allgemeinen im gleichen Verhältnis mit der Lösungszeit ändern, wobei die Zeit der Auflösung – insbesondere unter gleichen Bedingungen – von der Menge der zu lösenden Probe abhängt. Der Verlust wird jedoch von der Reaktionsgeschwindigkeit und die Heftigkeit der Gasentwicklung von der Körnchengröße der Probe beeinflußt. Bei den mitgeteilten Versuchen wurden Metallspäne von einer mittleren Größe verwendet. Größere Abweichungen zeigen sich wahrscheinlich bei einer geringen, pulverartigen Körnchengröße, da die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Falle sehr ansteigt.

4. Zusammenfassung.

1. Bei der Auflösung von Metallproben entstehen allgemein infolge der durch das entwickelte Gas mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen mechanische Verluste.

2. Diese Verluste sind von dem zur Lösung verwendeten Gefäß und von der Heftigkeit der Reaktion abhängig. Durch Anwendung entsprechender Gefäße kann eine verlustfreie Lösung erreicht werden, wobei in solchen Gefäßen auch die heftige und schnelle Lösung nicht mit einem Verlust verbunden ist.

3. Die bei der Auflösung in einem mit Uhrglas bedeckten engeren oder weiteren Becherglas oder im Erlenmeyer-Kolben entstehenden Verluste sind in Tabelle 6 (S. 124) dargestellt, während Tabelle 7 (S. 125) zeigt, wie hoch der durch diese Verluste verursachte Fehler im Endresultat ist, wenn der zu bestimmende Stoff in verschiedenen Mengen zugegen ist. Nach diesen Angaben sind die durch die Auflösungsverluste verursachten Fehler, wenn der zu bestimmende Bestandteil in geringen prozentualen Mengen zugegen ist, unbedingt kleiner (0,0004–0,0022%) als die Fehler der verschiedenen analytischen Methoden, so daß in diesen Fällen auch diese Auflösungsart genügt. Wenn der zu bestimmende Bestandteil in größeren Mengen zugegen ist, kann der durch die bei *langsamer*, *vorsichtiger* Auflösung entstehenden Verluste verursachte Fehler (0,02–0,04%) bei weniger genauen Analysen vernachlässigt werden. Wird jedoch eine höhere analytische Genauigkeit gefordert, so muß man unbedingt eine verlustfreie Methode anwenden.

4. Als verlustfreie Auflösungsmethode kann die von L. W. Winkler vorgeschlagene Methode, das ist die Lösung in einem Kjeldahl-Kolben, dessen Hals eingeschnürt und mit Watte versehen ist, sowie die Lösung in einem Gefäß, das mit einem Aufsatz nach Abb. 26 versehen ist, angesehen werden.

Bei der Anwendung dieser Methoden sind die Verluste bei der Auflösung, auf die eingewogene Probe bezogen, geringer als 0,01%.

5. Allgemein muß eine Lösungsart angewendet werden, die mit geringeren Verlusten verbunden ist, als die Ungenauigkeit der analytischen Methode bei einem bestimmten Prozentgehalt des zu bestimmenden Bestandteiles beträgt. Der Lösungsverlust, die prozentuale Menge des zu bestimmenden Bestandteiles und der „Fehler" der angewendeten analytischen Methode müssen aufeinander abgestimmt werden. Die bei den verschiedenen Methoden der Auflösung entstehenden Verluste sind in Tabelle 6 (S. 124) angegeben.

Budapest, Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität.

Über die Bestimmung des Phenolgehaltes im Flußwasser.

Von

HERM. KÖNEN.

(Zellstoffabrik Waldhof, Werk Kostheim.)

(Eingegangen am 10. Dezember 1946.)

Bei einer gelegentlichen Untersuchung des Mainwassers auf seinen Phenolgehalt nach der im Handbuch von OHLMÜLLER-SPITTA: „Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers", 5. Aufl., 1931, S. 153 unter C angeführten Untersuchungsmethode fiel auf, daß der Phenolgehalt des Wassers in der Strommitte weit niedriger war als etwas unterhalb des Abwasserlaufes der Zellstoffabrik Kostheim. Da die Abwässer der Zellstofffabriken im allgemeinen keine Phenole enthalten, war anzunehmen, daß in derartigen Abwässern Stoffe enthalten sind, die mit diazotierter Sulfanilsäure ähnliche Farbtöne wie Phenol liefern und die so einen höheren Phenolgehalt vortäuschen. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch die Beobachtung erwiesen, daß in destilliertem Wasser, dem 5 mg Phenol und 0,25 ml Sulfitablauge pro Liter zugesetzt waren, ein Phenolwert von 8 mg/l festgestellt wurde. Daraufhin wurde durch Ausfällen und nachheriges Waschen mit Alkohol aus 100 ml neutralisierter Sulfitablauge die Lignin-sulfosäure isoliert und diese in 100 ml destilliertem Wasser gelöst. Sie lieferte mit diazotierter Sulfanilsäure in saurer Lösung und dann in alkalischer sich verschärfend einen orangeroten Farbton, der den gelben aus Phenol und Sulfanilsäure entstandenen dunkler bzw. intensiver erscheinen ließ. Es wird so ein höherer Phenolgehalt vorgetäuscht. Bei höheren Gehalten an Ablauge als 0,5 ml/l geht der orangerote Farbton in einen rotbraunen über. Es ist dann nicht mehr möglich, den gelben Farbton, der zur Identi-

fizierung des Phenolgehaltes dient, zu erkennen. Um die Farbreaktion zwischen diazotierter Sulfanilsäure und Ligninsulfosäure zu vermeiden, wurde die Sulfanilmethode wie folgt abgeändert:

100 ml der Wasserprobe und 1 ml n Schwefelsäure werden 3 × 5 Min. lang mit je 25 ml Benzol (thiophenfrei) im Scheidetrichter extrahiert. Die gesammelten Benzolextrakte werden nun im Scheidetrichter mit 25 ml n/10 Natronlauge versetzt, mit dieser kräftig geschüttelt und beide Lösungen in einen Destillationskolben übergeführt. Die wässerige Lösung wird nun durch Destillation vom Benzol getrennt. Die vom Benzol befreite Lösung wird mit 2,5 ml n Schwefelsäure versetzt und nach dem Abkühlen mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Hierzu kommt dann 1 ml Sulfanilsäurelösung (5 g Sulfanilsäure in 100 ml konz. Schwefelsäure), ein Körnchen Natriumnitrit und nach 5–10 Min. noch 5 ml konz. Ammoniak oder eine entsprechende Menge Natronlauge. Die Färbungen können sofort, jedoch spätestens nach 10 Min., mit entsprechend hergestellten Vergleichslösungen in der Durchsicht verglichen werden. Zehntel Milligramme lassen sich nur bei Phenolgehalten unter 2 mg/l ermitteln. Es wurden nun Versuchsproben mit bekanntem Phenol-, Ablauge- und Ligninsulfosäuregehalt hergestellt und diese auf ihren Phenolgehalt nach der abgeänderten Methode untersucht.

Probe Nr.	Phenolzugabe mg/l	Ablaugezugabe ml/l	Zugabe an Ligninsulfosäurelösung ml/l	Gefunden an Phenol mg/l
1	2	keine	keine	2
2	5	„	„	5
3	10	„	„	9
4	2	0,15	„	2
5	2	0,50	„	2
6	5	0,15	„	5
7	5	0,50	„	5
8	10	0,15	„	11
9	10	0,50	„	10
10	5	keine	0,15	5
11	5	„	0,50	6
12	10	„	0,50	10

Aus den obigen Angaben ist zu ersehen, daß die zugegebenen Phenolmengen wieder gefunden wurden, die kleinen Abweichungen bei höheren Konzentrationen als 2 mg/l sind auf Fehler beim Farbvergleich zurückzuführen.

Zusammengefaßt kann gesagt werden, daß bei der Ermittlung des Phenolgehaltes in Flußwässern, die Abwässer von Zellstoffabriken enthalten, vorher eine Trennung der Phenole von der Ligninsulfosäure vorgenommen werden muß, wobei man sich der vorstehend beschriebenen Arbeitsmethode bedienen kann.

Die Vorbereitung von Metall- und Legierungsmustern zur Analyse: Homogenisierung durch Zusammenschmelzen.

Von

L. Hertelendi.

(Eingegangen am 23. Juni 1944.)

1. Einleitung.

Die zur Analyse dienenden Metall- und Legierungsmuster bestehen aus kleineren oder größeren Metallspänen, die man durch Bohren, Drehen oder Feilen gewinnt. In vielen Fällen ist das Muster nicht homogen, d. h. die Zusammensetzung der einzelnen Körner des Musters ist nicht die gleiche.

Inhomogen ist das Muster, wenn es nicht aus einem einzelnen Stück, sondern aus mehreren Metallstücken stammt, die in ihrer Zusammensetzung voneinander mehr oder weniger abweichen, so daß die durchschnittliche Zusammensetzung des Musters der durchschnittlichen Zusammensetzung mehrerer Metallstücke entspricht. Die Zusammensetzung der Späne eines Metallstückes kann auch verschieden sein, wenn einige Bestandteile der Legierung durch Seigern an einzelnen Stellen sich anreichern und das Muster aus Spänen verschiedener Zusammensetzung besteht. Es ist bekannt, daß einige Legierungen, z. B. Blei-Antimon- und Blei-Antimon-Zinn-Legierungen, besondere Neigung zum Seigern[1] besitzen und die Zusammensetzung der aus solchen Metallstücken durch Bohren gewonnenen Späne sich ändert, je nachdem die Späne mehr aus der Tiefe oder mehr von der Oberfläche des Metallstückes stammen. Das Metall- oder Legierungsmuster kann auch inhomogen sein, wenn es von einem einzelnen Metallgegenstand stammt, jedoch das Muster aus verschieden großen Körnern besteht, weil die Zusammensetzung sich oft mit der Korngröße ändert. W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell[2] teilen die Analyse mehrerer Muster aus einer Kupfer-Blei-Zinn-Legierung mit, die durch Sieben nach verschiedenen Korngrößen getrennt wurden. Aus ihren Analysenresultaten ergibt sich, daß je feiner das Korn, desto kleiner die Menge des Zinns und desto größer die Menge des Bleis ist. Tabelle 1 gibt Analysen einiger Kupfermuster, deren feine und gröbere Körner durch Sieben getrennt wurden, und bestätigt die schon bekannte Tatsache, daß der Kupfergehalt des gröberen Kornes größer ist.

[1] Lunge-Berl: Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., II, S. 20 (1922).

[2] Applied Inorganic Analysis, S. 48 (1929).

Tabelle 1.

Muster	Cu im groben Teil %	Cu im feinen Teil %
1	99,1	98,1
2	96,7	91,1
3	97,3	94,4
4	97,2	92,7

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile löst man zur Analyse nicht das ganze Muster auf, sondern nur Mengen von einem Gramm oder einigen zehntel Grammen, also nur einige Körner. Wenn nun das Muster inhomogen ist, so besteht die Gefahr, daß bei der Einwage von nur einigen Körnern die gewonnenen Analysenresultate nicht mit der durchschnittlichen Zusammensetzung übereinstimmen. Wenn das Muster sehr inhomogen ist, so führt auch die Wiederholung der Analysen nicht zu einem eindeutigen Resultat, weil das Resultat bei jeder Einwage ein anderes sein wird.

Die Ungenauigkeit des Analysenresultates kann man dadurch vermindern, daß man die Einwage größer wählt und daß man die verschieden großen Körner durch Sieben trennt, die verschieden gekörnten Teile des Musters voneinander getrennt analysiert und das Endresultat aus den Resultaten der einzelnen Teile, dem Mengenverhältnis entsprechend, berechnet. Die Größe der Einwage hat aber auch ihre Grenzen, und es ist undurchführbar, das ganze Muster – möglicherweise mehrere hundert Gramme – aufzulösen. Das Trennen durch Sieben und die Analyse der verschieden groß gekörnten Teile ist sehr langwierig und macht viel Arbeit. Man könnte die Ungenauigkeiten dadurch vermeiden, daß man das Muster vor der Analyse durch Zusammenschmelzen homogenisiert und aus dem homogenisierten Muster neue, womöglich gleichgroß gekörnte Späne abdreht. Diese Methode hätte folgende Vorteile:

1. Das Muster wäre bestimmt homogen.

2. Man brauchte die Einwage nicht zu vergrößern oder die verschiedenen durch Sieben getrennten Teile des Musters zu analysieren, die Analyse wäre also billiger und schneller durchführbar.

3. Man könnte Metallspäne von solchen Korngrößen herstellen, die sich am besten für die Analyse des betreffenden Metalls eignen, und wäre nicht gezwungen, mit Spänen von gegebener Größe zu arbeiten. Einige Bestimmungen sind nämlich bei einer bestimmten Korngröße am besten durchführbar. So ist z. B. der Aufschluß von Zinnlegierungen mit Salzsäure und Oxydationsmitteln nach L. Hertelendi[1] nur mit Spänen sehr feiner Körnung durchführbar, weil sonst durch das Verflüchtigen des ZinnIV-chlorids beträchtliche Verluste eintreten können.

[1] Diese **Z. 124**, 277 (1942).

Es ist aber fraglich, ob ein Metall oder eine Legierung umschmelzbar ist, ohne daß in der Zusammensetzung eine Veränderung eintritt, bzw. ob die Änderung beim Umschmelzen geringer ist als die Genauigkeit unserer Analysenmethoden. Beim Einschmelzen von Metallen und Legierungen entsteht immer Schlacke, die Verunreinigungen der Metalle vermindern sich beim Umschmelzen und es gibt auch Metalle, die sich leicht verflüchtigen, wie z. B. Zink, das beim Erwärmen teilweise sublimiert.

In unserem Laboratorium wurde untersucht, ob die Homogenisierung durch Umschmelzen durchführbar ist, ohne daß eine Änderung in der Zusammensetzung eintritt. Aus diesem Grunde wurden Umschmelzungsversuche mit einigen technisch wichtigen Metallen und Legierungen durchgeführt. Die untersuchten Metalle und Legierungen sowie die in ihnen bestimmten Bestandteile und Verunreinigungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Untersuchte Legierung bzw. untersuchtes Metall	Bestimmte Bestandteile	Bestimmte Verunreinigungen
1. Lagermetall mit hohem Sn-Gehalt, Sn-Sb-Pb-Cu	Sn, Sb, Cu	Fe + Al, Zn
2. Lagermetall mit niedrigem Sn-Gehalt, Sn-Sb-Pb-Cu	Sn, Sb, Cu	Fe + Al, Zn
3. Hartblei, Pb-Sb	Sb	Fe + Al, Zn
4. Zinnlot, Pb-Sb	Sn	Fe + Al, Zn
5. Messing, Cu-Zn	Cu, Zn	Pb, Sn, Fe + Al
6. Bleibronze, Cu-Pb	Cu, Pb	Fe + Al, Zn
7. Bronze, Cu-Sn	Cu, Sn	Fe + Al, Pb, Zn
8. Rotguß, Cu-Sn-Zn-Pb	Cu, Sn, Zn, Pb	Fe + Al
9. Zink, 98%ig	—	Fe + Al, Pb
10. Kupfer, 98%ig	Cu	Fe + Al, Pb
11. Kupfer, 99,9%ig (Elektrolytkupfer)	Cu	—

2. Die Ausführung der Schmelzversuche und die Resultate der Analysen.

Zur Ausführung der Versuche wurden die Metall- oder Legierungsmuster durch Zusammenschmelzen homogenisiert; dann wurden durch Raspeln Spänemuster hergestellt. Ein Teil des so erhaltenen unbedingt homogenen Musters wurde analysiert, andere Teile wurden auf verschiedene Weise eingeschmolzen, neue Späne bereitet und diese analysiert; die analytischen Daten wurden miteinander verglichen.

Es wurde darauf geachtet, daß das Einschmelzen möglichst schonend erfolgte. Die Späne wurden in einen Porzellan- oder Aluminiumoxydtiegel gegeben, mit einem desoxydierenden Mittel bedeckt, und zwar die niedrigschmelzenden Metalle oder Legierungen mit Holzkohlepulver, die mit höherem Schmelzpunkt mit Borax. Der Tiegel wurde in eine elektrisch geheizte

Muffel gestellt, deren Temperatur etwa 50–100° höher war als der Schmelzpunkt des zu untersuchenden Metalles oder der Legierung. Das Holzkohlepulver bzw. der geschmolzene Borax bewahrte die metallische Oberfläche vor dem Sauerstoff der Luft. Die Masse wurde 1–2 Min. lang flüssig erhalten und der Schmelzfluß mit einem kleinen Porzellanstab durchgerührt. Dann wurde die Schmelze in eine kalte Eisenform gegossen, damit sie rasch erstarrte und keine Gelegenheit zum Seigern gegeben war. Das ausgekühlte Muster wurde von dem Holzkohlepulver bzw. der erstarrten Boraxschmelze und der wenigen gebildeten Schlacke gereinigt und dann geraspelt. Außer dieser vorsichtigen und schonenden Schmelzmethode wurden auch gröbere Schmelzen durchgeführt, und zwar ohne Anwendung desoxydierender Mittel, und solche, die längere Zeit in Anspruch nahmen, um die verschiedenen Schmelzmethoden vergleichen zu können.

Zunächst wurden zwei Arten Lagermetall (eines mit etwa 14%, das andere mit etwa 70% Zinn), ferner Hartblei und Zinnlot untersucht. In allen Fällen wurde auf viererlei Weise geschmolzen: 1. Eben geschmolzen unter Holzkohlepulver; 2. unter Holzkohlepulver geschmolzen und ¼ Stde. im Schmelzen gehalten; 3. eben geschmolzen ohne Desoxydationsmittel und 4. ohne Desoxydationsmittel geschmolzen und ¼ Stde. im Schmelzen gehalten. Nach dem Schmelzen wurde die geschmolzene Legierung in eine eiserne Form gegossen, nach dem Auskühlen gefeilt und analysiert. Bei dem Schmelzen ohne Holzkohle konnte man immer Schlackenbildung beobachten.

Die Legierungs- und Verunreinigungsbestandteile wurden folgendermaßen bestimmt: Zur Bestimmung des Zinns wurden die eingewogenen Späne in Salzsäure unter Zugabe von Kaliumchloratlösung aufgelöst und mit Nickeldraht gekocht; das durch den sich entwickelnden Wasserstoff zu zweiwertigem Zinn reduzierte Metall wurde jodometrisch titriert. Die Bestimmung wurde in der von L. Hertelendi[1] abgeänderten Form ausgeführt. Die Bestimmung des Antimons geschah in den Lagermetallen nach G. W. Low[2] durch Titration mit Kaliumpermanganat: Das eingewogene Muster wurde in konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung verdünnt, mit einigen Kubikzentimetern Salzsäure versetzt, gekocht und nach dem Erkalten titriert. Im Hartblei bestimmte man das Antimon auch nach dem Lösen in Salzsäure bromatometrisch nach St. Györy[3]. Die in Tabelle 3 angegebenen Werte sind Durchschnittswerte nach beiden Methoden. Die Bestimmung des Kupfers wurde durch die jodometrische Titration nach E. de Haen[4] ausgeführt: Das eingewogene Muster wurde in Salzsäure unter Zugabe von Kaliumchloratlösung aufgelöst, die Lösung mit Ammoniak alkalisiert, ein

[1] Diese Z. **124**, 277 (1942).

[2] Chemiker-Fachausschuß des Metall und Erz e. V., Gesellschaft für Erzbergbau, Metallhüttenwesen und Metallkunde, Analyse der Metalle, I., Schiedsverfahren, S. 53 (1942).

[3] Diese Z. **32**, 415 (1893).

[4] Ann. Chem. **91**, 237 (1854).

aliquoter Teil der von dem Niederschlag abfiltrierten Lösung durch Kochen vom Ammoniak befreit, mit Essigsäure angesäuert und nach Zugabe von Kaliumjodid das freigewordene Jod mit Thiosulfatlösung titriert. Zur Bestimmung der Verunreinigungen Fe + Al und Zn wurden 10 g Späne in einem Gemisch von Salz- und Salpetersäure gelöst; nach dem Lösen wurde mit Schwefelsäure versetzt und bis zum vollständigen Vertreiben der Salz- und Salpetersäure erhitzt und die Acidität mit Natronlauge herabgesetzt. Darauf wurden die Sulfide von Zinn, Antimon, Blei und Kupfer mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Der Niederschlag wurde abfiltriert; aus einem Teil des Filtrates wurden nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs

Tabelle 3.

Bestandteile	Original-Muster	Unter Holzkohlepulver eben geschmolzen	Unter Holzkohlepulver 1/4 Stde. lang im Schmelzen erhalten	Ohne Desoxydationsmittel eben geschmolzen	Ohne Desoxydationsmittel 1/4 Stde. lang im Schmelzen erhalten
	%	%	%	%	%
Lagermetall mit niedrigem Zinngehalt					
Sn	14,26	14,20	14,18	14,30	14,31
Sb	15,00	14,80	15,00	14,82	14,72
Cu	1,32	1,27	1,28	1,27	1,30
Fe (+ Al) . .	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Zn	0,07	0,06	0,07	0,07	0,06
Lagermetall mit hohem Zinngehalt					
Sn	70,82	70,65	70,92	70,92	70,90
Sb	11,07	11,12	11,08	11,00	10,95
Cu	4,62	4,52	4,66	4,40	4,65
Fe (+ Al) . .	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03
Zn	0,10	0,12	0,10	0,11	0,10
Hartblei					
Sb	17,4	17,2	17,3	17,2	17,2
Fe (+ Al) . .	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
Zn	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03
Zinnlot					
Sn	50,3	50,1	50,2	50,1	50,3
Fe (+ Al) . .	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02
Zn	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03

das Eisen- und das Aluminiumhydroxyd mit Ammoniak abgeschieden; der Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und geglüht. Das Resultat wurde auf Eisen berechnet. Der Rest des Filtrates wurde mit Essigsäure angesäuert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinksulfid abgeschieden, abfiltriert, ausgewaschen und geglüht. Die so gewonnenen Analysendaten zeigt die Tabelle 3.

Es ist kein regelmäßiger Gang in den Zahlen festzustellen, die kleinen Unterschiede kann man als Analysenfehler auffassen. Die Zusammensetzung solcher Zinn-Antimon-Bleilegierungen von niedrigem Schmelzpunkt erleidet demnach durch das Umschmelzen keine Änderung, auch dann nicht, wenn das Schmelzen ohne Desoxydationsmittel geschieht und längere Zeit anhält. Es bleiben nicht nur die Legierungsbestandteile, sondern auch die Verunreinigungen unverändert. Solche Legierungen kann man also durch Umschmelzen homogenisieren.

Die Untersuchung des Verhaltens von Messingspänen wurde auf viererlei Arten durchgeführt: 1. Unter Borax eben geschmolzen; 2. unter Borax ¼ Stde. im schmelzenden Zustand gehalten; 3. 3 Stdn. bei 700°, also noch im festen Aggregatzustand gehalten und 4. ohne Desoxydationsmittel eben geschmolzen.

Zur Analyse des Messings wurde das eingewogene Muster in Salpetersäure gelöst, die Zinnsäure (aus der Zinnverunreinigung) durch ein dichtes Filter abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die vom Zinn befreite Lösung wurde mit Platinelektroden nach A. Fischer einer Schnellelektrolyse unterworfen; das Kupfer sowie das BleiIV-oxyd (aus der Bleiverunreinigung) wurden gewogen. Die eine Hälfte der elektrolysierten Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, bis zum vollständigen Vertreiben der Salpetersäure erhitzt, verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und unter Verwendung von Platinelektroden nach A. Fischer das Zink elektrolytisch abgeschieden (die Kathode wurde zuerst verkupfert). Die andere Hälfte der kupfer- und bleifreien Lösung wurde mit Ammoniak alkalisiert; das Eisen- und das Aluminiumhydroxyd wurden abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Tabelle 4 enthält die Resultate.

Tabelle 4. *Schmelzversuche mit Messing.*

Bestandteile	Original-Muster	Unter Borax ¼ Stde. lang eben geschmolzen	Unter Borax ¼ Stde. lang im Schmelzen erhalten	3 Stdn. lang auf 700° gehalten	Ohne Desoxydationsmittel eben geschmolzen
	%	%	%	%	%
Cu	69,00	69,20	69,72	72,50	71,58
Zn	27,32	27,17	26,95	23,42	29,43
Sn	1,30	1,30	1,20	1,20 *	1,20
Pb	1,04	0,99	0,99	0,91	0,95
Fe (+ Al) . .	1,25	1,20	1,08	0,80	1,01

* Die Analysendaten ergeben nicht einmal annähernd 100%, weil die Späne oxydierten; der Rest ist Sauerstoff.

Die Analysendaten bestätigen die Erfahrung, daß ein Teil des Zinks beim Erhitzen des Messings sublimiert. Infolge Sinkens des Zinkgehaltes erhöht sich der Kupfergehalt. Ebenso ist ein geringes Sinken der verunreinigenden Bestandteile zu beobachten. Das Sinken des Zinkgehaltes erfolgt schon weit

unterhalb des Schmelzpunktes, also in der festen Phase, wie es die Daten der 4. Spalte der Tabelle 4 zeigen. Die Zugabe der Desoxydationsmittel vermindert die Verluste beim Umschmelzen, obwohl sie auch dann noch in geringem Maße auftreten. Wenn man also Messingmuster durch Umschmelzen homogenisieren will, so darf es nur unter Desoxydationsmittel und in möglichst kurzer Zeit geschehen. Da der Zinkverlust weit unter dem Schmelzpunkt beginnt, muß man darauf achten, daß das schmelzende Muster rasch die Temperatur des Schmelzpunktes erreicht, man muß also das Muster in den auf die gewünschte Temperatur erhitzten Ofen geben, auf keinen Fall jedoch in einen kalten Ofen (den man dann langsam anheizt).

Die Bleibronzemuster wurden auf dreierlei Weise geschmolzen: 1. Unter Borax eben geschmolzen, 2. unter Borax ¼ Stde. lang in geschmolzenem Zustand gehalten und 3. ohne Desoxydationsmittel eben geschmolzen. Die Analyse der Muster geschah folgendermaßen: Das in Salpetersäure gelöste Muster wurde einer Schnellelektrolyse zwischen Platinelektroden nach A. Fischer unterworfen; das abgeschiedene Kupfer und BleiIV-oxyd wurden gewogen. Die Berechnung des Bleies geschah mit den von L. Hertelendi[1] angegebenen Faktoren. Das Verhältnis des Kupfers zu Blei war so, daß eine gleichzeitige Abscheidung möglich war. (Bei höherem Bleigehalt ist dies nicht durchführbar, weil es nicht gelingt, gleichzeitig die günstigsten Bedingungen für die Abscheidung des Kupfers und des BleiIV-oxyds einzuhalten.) In der Hälfte der von Kupfer und Blei befreiten Lösung wurden Eisen und Aluminium mit Ammoniak als Hydroxyde abgeschieden, geglüht und gewogen. Aus der anderen Hälfte wurde nach Zugabe von Schwefelsäure die Salpetersäure durch Erhitzen entfernt, die schwefelsaure Lösung mit Ammoniumacetat essigsauer gemacht und das Zinksulfid mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Tabelle 5 enthält die Analysendaten.

Tabelle 5. *Schmelzversuche mit Bleibronze.*

Bestandteile	Original-Muster	Unter Borax eben geschmolzen	Unter Borax ¼ Stde. lang im Schmelzen erhalten	Ohne Desoxydationsmittel eben geschmolzen
	%	%	%	%
Cu	80,30	80,80	81,20	81,90
Pb	18,85	18,45	18,06	17,60
Zn	0,67	0,55	0,50	0,26
Fe (+ Al) . .	0,21	0,22	0,15	0,19

Nach den Daten der Tabelle 5 muß man beim Schmelzen von Bleibronze mit einer Änderung der Zusammensetzung rechnen, und zwar mit der Abnahme des Bleigehalts und dementsprechend mit der Zunahme des Kupfergehalts. Ebenso nimmt ab die Menge des Zinks, das hier als Verunreinigung vor-

[1] Diese Z. 122, 30 (1941).

kommt. Da so eine Änderung auch bei einem sorgfältigen, unter Desoxydationsmittel ausgeführten Schmelzen in geringem Maße auftreten kann, ist die Homogenisierung durch Schmelzen bei Bleibronzespänen nur in den unumgänglich notwendigen Fällen durchzuführen.

Das Schmelzen der Bronzemuster wurde auch auf drei Arten durchgeführt, und zwar: 1. Unter Borax eben geschmolzen, 2. unter Borax ¼ Stde. lang im Schmelzen gehalten und 3. ohne Desoxydationsmittel eben geschmolzen. Die Bestimmung des Kupfers, Bleies, Eisens und Aluminiums geschah genau so wie beim Messing, das gewogene Muster wurde also in Salpetersäure gelöst, die Zinnsäure auf ein dichtes Filterpapier abfiltriert und das Filtrat zwischen Platinelektroden nach A. Fischer elektrolysiert; Kupfer und Bleiiv-oxyd wurden gewogen. Die eine Hälfte der von Kupfer und Blei befreiten Lösung wurde nach Zugabe von Schwefelsäure bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure erhitzt, verdünnt, mit Ammoniumacetat essigsauer gemacht und das Zinksulfid mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die andere Hälfte der kupfer- und bleifreien Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, der Niederschlag von Eisen- und Aluminiumhydroxyd abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die Bestimmung des Zinns geschah auf die Weise, daß das gewogene Muster unter Zugabe von Kaliumchloratlösung in Salzsäure gelöst wurde; dann wurde das Kupfer mit ferrum reductum ausgefällt, das *zementierte* Kupfer mit dem überschüssigen ferrum reductum zusammen im Glasfiltertiegel gesammelt, wobei darauf geachtet wurde, daß während des Zementierens und des Filtrierens immer ferrum reductum im Überschuß vorhanden war. Die so vom Kupfer befreite Lösung wurde mit Nickeldraht gekocht und das mit dem entwickelten Wasserstoff zur zweiwertigen Stufe reduzierte Zinn mit Jodlösung titriert. Die Analysenresultate enthält Tabelle 6.

Tabelle 6. *Schmelzversuche mit Bronze.*

Bestandteile	Original-Muster %	Unter Borax eben geschmolzen %	Unter Borax ¼ Stde. lang im Schmelzen erhalten %	Ohne Desoxydationsmittel eben geschmolzen %
Cu	88,84	88,90	89,00	89,10
Sn	8,52	8,50	8,48	8,53
Pn	1,30	1,35	1,28	1,27
Zn	0,80	0,81	0,61	0,60
Fe (+ Al) . .	0,40	0,38	0,32	0,32

Man erkennt, daß bei raschem und vorsichtigem Schmelzen der Bronze unter einer desoxydierenden Decke keine wesentliche Änderung in der Zusammensetzung eintritt, nur bei längerem und weniger vorsichtigem Schmelzen tritt eine kleine Änderung ein, besonders in dem als Verunreinigung vorhandenen Zink.

Das Schmelzen des Rotgusses wurde auch auf drei Arten durchgeführt: 1. Unter Borax eben geschmolzen, 2. unter Borax geschmolzen und ¼ Stde. lang im geschmolzenen Zustand gehalten und 3. ohne Desoxydationsmittel geschmolzen und ¼ Stde. im geschmolzenen Zustand gehalten. Die Analyse geschah genau wie bei der Bronze, mit Ausnahme der Bestimmung des Zinks, die so durchgeführt wurde wie beim Messing. Die Resultate der Analysen zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7. *Schmelzversuche mit Rotguß.*

Bestandteile	Original-Muster %	Unter Borax eben geschmolzen %	Unter Borax ¼ Stde. lang im Schmelzen erhalten %	Ohne Desoxydationsmittel eben geschmolzen %
Cu	83,39	83,42	83,58	84,58
Sn	7,90	7,92	7,93	8,21
Zn	5,45	5,39	5,20	4,01
Pb	3,02	3,00	2,90	2,71
Fe (+ Al) . .	0,19	0,13	0,13	0,10

Nach den Daten der Tabelle 7 tritt bei schnellem und vorsichtigem Schmelzen unter Borax keine wesentliche Änderung in der Zusammensetzung ein, bei längerem Schmelzen ohne Desoxydationsmittel sinkt besonders der Zinkgehalt, ferner auch der Blei- und der Eisengehalt.

Die Schmelzversuche mit *Metallen* hatten den Zweck, zu prüfen, ob sich der Gehalt an den in ihnen enthaltenen Verunreinigungen beim Schmelzen ändert.

Das Schmelzen des Zinks wurde auf drei Arten durchgeführt, in allen drei Fällen ohne Desoxydationsmittel: 1. Eben geschmolzen, 2. geschmolzen und ¼ Stde. lang im geschmolzenen Zustand gehalten und 3. ½ Stde. lang im geschmolzenen Zustand gehalten. Während des Schmelzens oxydierte und verschlackte das Zink stark. Von den Verunreinigungen wurden Blei und Eisen bestimmt. Zur Bleibestimmung wurde das gewogene Muster in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit bleifreiem Kupfernitrat versetzt und zwischen Platinelektroden nach A. Fischer einer Schnellelektrolyse unterworfen. Die Zugabe der Kupfernitratlösung geschah, weil in Gegenwart von Kupfer-Ionen die Abscheidung von PbO_2 besser vor sich geht. Zur Bestimmung des Eisens wurde das gewogene Muster unter Zugabe von wenig Kaliumchloratlösung in Salzsäure gelöst, das Chlor durch Kochen entfernt und das Eisen nach Zimmermann-Reinhardt titriert. Die Analysenresultate zeigt Tabelle 8.

Nach Tabelle 8 verändert ein kurze Zeit währendes Schmelzen die Menge der Verunreinigungen nicht wesentlich, nur bei anhaltendem Schmelzen tritt eine größere Änderung ein.

Tabelle 8. *Schmelzversuche mit Zink.*

Bestimmte Verunreinigungen	Original-Muster	Eben geschmolzen, ohne Desoxydationsmittel	Ohne Desoxydationsmittel 1/4 Stde. lang im Schmelzen erhalten	Ohne Desoxydationsmittel 1/2 Stde. lang im Schmelzen erhalten
	%	%	%	%
Pb	1,02	1,00	0,98	0,88
Fe	0,11	0,12	0,10	0,08

Das Schmelzen von unreinem Kupfer geschah auf drei Arten: 1. Unter Borax eben geschmolzen, 2. unter Borax ¼ Stde. lang im Schmelzen gehalten und 3. ohne Desoxydationsmittel ¼ Stde. lang im Schmelzen gehalten. Es wurden bestimmt die Blei- und Eisenverunreinigungen und ferner der Kupfergehalt. Die Bestimmung des Kupfers und Bleies geschah gleichzeitig durch Schnellelektrolyse in salpetersaurer Lösung. Das Eisen wurde aus der kupfer- und bleifreien Lösung mit Ammoniak abgeschieden, abfiltriert, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und nach Zimmermann-Reinhardt titriert. Tabelle 9 enthält die Resultate.

Tabelle 9. *Schmelzversuche an mit Eisen und Blei verunreinigtem Kupfer.*

Bestandteile	Original-Muster	Unter Borax eben geschmolzen	Unter Borax 1/4 Stde. lang im Schmelzen erhalten	Ohne Desoxydationsmittel 1/4 Stde. lang im Schmelzen erhalten
	%	%	%	%
Cu	98,65	98,90	98,99	98,90
Pb	0,20	0,21	0,19	0,20
Fe	1,01	0,72	0,60	0,65

Beim Schmelzen des Kupfers macht sich besonders die Verminderung des Eisengehaltes bemerkbar. Diese tritt auch bei nur kurze Zeit andauerndem Schmelzen ein. Darum ist die Homogenisierung solcher Muster durch Schmelzen nach Möglichkeit zu vermeiden.

Endlich wurde das Verhalten des reinen Elektrolytkupfers beim Umschmelzen untersucht. Das Schmelzen geschah in ähnlicher Weise wie beim

Tabelle 10. *Schmelzversuche an Elektrolytkupfer.*

Bestandteil	Original-Muster	Unter Borax eben geschmolzen	Unter Borax 1/4 Stde. lang im Schmelzen erhalten	Ohne Desoxydationsmittel 1/4 Stde. lang im Schmelzen erhalten
	%	%	%	%
Cu	99,97	99,98	99,98	99,97

unreinen Kupfer. Im Elektrolytkupfer wurden nicht die Verunreinigungen, sondern es wurde der Kupfergehalt bestimmt, nachdem vorher eine Methode ausgearbeitet worden war, mit deren Hilfe man das Kupfer in 100%igem Kupfer mit einem kleineren Fehler als 0,01% bestimmen[1] kann.

Nach den Daten der Tabelle 10 trat im Kupfergehalt keine wesentliche Änderung ein.

3. Zusammenfassung.

1. Es ist bei Vorbereitung von Legierungs- und Metallmustern zur Analyse vorteilhaft, das Spänemuster zusammenzuschmelzen und neu zu feilen, weil so homogene Späne von gleicher Größe entstehen, die zur Analyse gut geeignet sind. Um festzustellen, ob sich die Zusammensetzung der Proben beim Umschmelzen ändert, wurden mit den in Tabelle 2 (S. 131) erwähnten Legierungen und Metallen Schmelzversuche durchgeführt, die folgendes ergaben:

2. Beim Umschmelzen von Blei-Zinn-Antimon-Legierungen mit niedrigem Schmelzpunkt (Lagermetall, Letternmetall, Zinnlot, Hartblei usw.) ändern sich die Gehalte an Legierungsbestandteilen und Verunreinigungen nicht wesentlich; bei solchen Legierungen ist das Umschmelzen ohne Gefahr der Veränderung der Zusammensetzung durchführbar.

3. Beim Umschmelzen von Kupfer-Zink-Legierungen (Messing), Kupfer-Blei-Legierungen (Bleibronze), Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen (Rotguß) mit höherem Schmelzpunkt tritt ein Sinken des Zink- und des Bleigehaltes ein und infolgedessen eine Erhöhung des Kupfergehaltes. Eine kleine Abnahme zeigen auch die Verunreinigungen. Die Verminderung ist in geringerem Maße auch bei sehr vorsichtigem Schmelzen und auch bei Anwendung von Desoxydationsmitteln (Borax) festzustellen, deswegen ist das Umschmelzen solcher Legierungen nicht zu empfehlen, oder nur dann, wenn es unumgänglich notwendig ist.

4. Kupfer-Zinn-Legierungen (Bronze) zeigen bei schnellem Umschmelzen unter Desoxydationsmittel (Borax) in der Zusammensetzung keine wesentliche Änderung. Bei länger dauerndem Schmelzen oder ohne Desoxydationsmittel vermindert sich die Menge der Verunreinigungen. Es ist also nur das rasche Umschmelzen unter einem Desoxydationsmittel bei den Bronzemustern zu empfehlen.

5. Bei dem vorsichtigen und schnellen Umschmelzen von Zinkmetall ändern sich die Gehalte an den Verunreinigungen von Eisen und Blei nicht wesentlich. Im Kupfer zeigt der Eisengehalt eine kleine Verminderung. Der Kupfergehalt von Elektrolytkupfer ändert sich nicht.

6. Bei Durchführung der Schmelzen ist folgendes zu beachten: a) Man erhitzt immer unter einem Desoxydationsmittel, bei Legierungen mit

[1] Die Methode wird später veröffentlicht.

niedrigem Schmelzpunkt ist Holzkohlepulver gut verwendbar, bei solchen mit höherem Schmelzpunkt Borax. b) Das Erhitzen der Metalle oder Legierungen bis zum Schmelzpunkt muß so rasch wie möglich geschehen, weil einige Bestandteile schon in der festen Phase flüchtig sind. Deswegen muß man den Tiegel mit den zu schmelzenden Spänen in einen (womöglich elektrisch geheizten) Ofen bringen, der etwa 50–100° höher erhitzt ist als der Schmelzpunkt der Legierung; man darf keinesfalls den Tiegel in einen kalten Ofen setzen und erst dann den Ofen anheizen. c) Die Metalle und Legierungen darf man nur auf eine wenig höhere Temperatur als ihren Schmelzpunkt erhitzen und nur so lange im schmelzenden Zustand halten, bis sie homogen geworden sind. Das kann man durch Rühren fördern. So kann das Homogenisieren in 1–2 Min. beendet sein. d) Man muß die homogene Schmelze so rasch wie möglich abkühlen, also in eine kalte Eisenform gießen, damit eine Seigerung der Legierung nicht eintreten kann. Nach dem Erstarren wird das Metall von der Schlacke und dem Desoxydationsmittel gereinigt und auf die gewünschte Korngröße zerkleinert.

Budapest, Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität.

Vorläufige Mitteilung über eine colorimetrische Bestimmung von o-, m- und p-Nitrotoluol mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure.

Von

Dr. G. Halfter.

(Eingegangen am 10. Dezember 1946.)

Bekanntlich reagiert α-Nitronaphthalin mit konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung einer blutrot gefärbten Verbindung, die eine quantitative Bestimmung von α-Nitronaphthalin neben dem β-Isomeren und höher nitrierten Naphthalinen zuläßt. Es lag daher der Gedanke nahe, entsprechende Versuche auch für die nitrierten Toluole auszuführen und zu prüfen, ob sich auf diesem Wege die Mononitrotoluole bestimmen lassen.

Es zeigte sich, daß auch hierfür konzentrierte Schwefelsäure sehr geeignet ist. Während o- und m-Nitrotoluol sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen, gibt die p-Verbindung einen gelbgrünen Farbton. Die entstehenden Färbungen sind so intensiv, daß die Eigenfärbungen der Mononitrotoluole praktisch keine Rolle spielen. Es konnte weiterhin festgestellt werden, daß die Konzentration der angewandten Schwefelsäure von großem Einfluß auf die Intensität der gebildeten Farbe ist. So stieg z. B. die Farbtiefe durch Änderung der Konzentration der Schwefelsäure von 97% auf 100% um

fast das Dreifache an. Zur Erzielung reproduzierbarer Werte muß man also mit Schwefelsäure von ganz bestimmter Konzentration arbeiten.

Um nun die Anwendbarkeit dieser Farbreaktionen genauer zu ermitteln, wurden zunächst Versuche angestellt, die zeigen sollten, inwieweit das Beersche Gesetz erfüllt wird. Es ergab sich, daß das Verhältnis der angewandten Konzentration zur entstandenen Farbtiefe im Bereich von 1 bis 30 mg/100 ml konstant ist. Weiterhin zeigte sich, daß die Farbtiefe innerhalb von 48 Stunden unverändert bleibt, wenn die Lösungen gegen die Einwirkungen des Tageslichtes geschützt werden. Nach längerem Aufbewahren im Tageslicht entsteht eine schwärzlich-bräunliche Verfärbung.

Bei den Messungen im Spektralkolorimeter konnte festgestellt werden, daß man bei der Messung der Extinktion mit einer Wellenlänge von 436 mμ die Summe von p- und o-Nitrotoluol bestimmen kann, da diese beiden Isomeren praktisch denselben Extinktionskoeffizienten haben, während m-Nitrotoluol bei gleicher Einwage nur 50% desselben aufweist. Bei einer bekannten Einwage an Mononitrotoluol zeigt also eine Verminderung des Extinktionskoeffizienten von p- bzw. o-Nitrotoluol eine entsprechende Menge an m-Nitrotoluol an. Wie die ausgeführten Modellversuche zeigten, läßt sich auf diese Weise der prozentuale Anteil von m-Nitrotoluol in einem Gemisch sehr rasch ermitteln. Aus der Differenz gegen 100 ergibt sich dann die Summe von p- und o-Nitrotoluol. Das Verhältnis von o- und p-Nitrotoluol läßt sich weiterhin durch eine Messung bei der Wellenlänge von 305 mμ ungefähr angeben, da in diesem Falle nur die p-Verbindung sehr stark absorbiert, während die beiden anderen Isomeren einen sehr kleinen Extinktionskoeffizienten aufweisen.

Durch diese einfache Untersuchungsweise läßt sich die prozentuale Zusammensetzung eines Gemisches von Mononitrotoluolen sehr rasch ermitteln.

Ebenfalls läßt sich in einem Nitriergemisch aus Mono-, Di- und Trinitrotoluol die Menge an Mononitrotoluol angeben, wenn das Verhältnis der Monoisomeren untereinander bekannt ist. Die höher nitrierten Toluole lösen sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure auf und haben keinen Einfluß auf die Farbintensität der Mononitroverbindungen.

Besonderen Wert dürfte die angeführte Untersuchungsmethode für die Kontrolle des Destillationsverlaufes der Mononitrotoluole haben, da sich nach beendigter Abtrennung der Ortho-Komponente schon geringe Mengen an m-Nitrotoluol durch einen starken Abfall des Extinktionskoeffizienten in konzentrierter Schwefelsäure bemerkbar machen. Inwieweit sich auf diese Weise noch andere einfach nitrierte Verbindungen der aromatischen Reihe colorimetrisch bestimmen lassen, muß weiteren Untersuchungen überlassen bleiben. Wie aber einige Versuche ergaben, läßt sich diese Arbeitsweise auch für die Bestimmung von Nitrobenzol anwenden.

Die konduktometrische Bestimmung der freien Säure im Aluminiumsulfat.

Von

I. G. Murgulescu und E. Latiu.

(Eingegangen am 3. November 1943.)

In einer kritischen Arbeit hat Th. Eder[1] die zur Bestimmung der freien Säure in Aluminiumsulfat vorgeschlagenen Methoden eingehend untersucht. Er kommt darin zu dem berechtigten Schluß, daß nur die Fluoridmethode von T. J. J. Craig[2] unter gewissen Bedingungen brauchbare Werte liefern kann, während die anderen Bestimmungsmethoden zu ungenauen Resultaten führen.

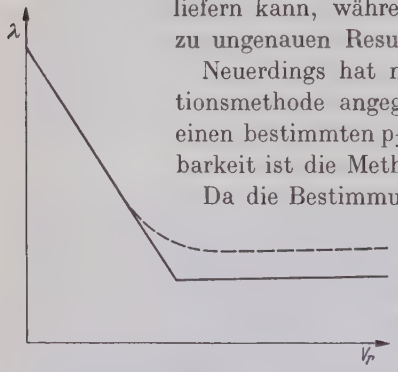


Abb 27.

Neuerdings hat nun J. R. Simmons[3] eine direkte Titrationsmethode angegeben, die als Vergleichtitration bis auf einen bestimmten p_H-Wert auszuführen ist. Auf ihre Brauchbarkeit ist die Methode noch nicht nachgeprüft worden.

Da die Bestimmung der freien Säure in Aluminiumsulfat eine für die Technik wichtige Aufgabe darstellt, möchten wir in der vorliegenden Arbeit berichten, inwieweit sich die direkte konduktometrische Titration mit Lauge als verläßliche Methode zur Lösung dieser Frage erwiesen hat. Träte beim Aluminium-Ion keine Hydrolyse ein, so würde der direkten konduktometrischen Titration der freien Säure keine besondere Schwierigkeiten entgegenstehen. Wie eine leichte Überlegung zeigt, würde in diesem Falle der Schnittpunkt der Neutralisationsgeraden und der sich auf die Bildung des Aluminiumhydroxyds beziehenden Fällungsgeraden mit dem Endpunkt der Neutralisation der freien Säure zusammenfallen. In der Abb. 27 ist dieses Verhalten durch das gezogene Geradensystem veranschaulicht. Es ist wie üblich angenommen, daß auf der Abscissenachse die Reagensmenge (Lauge) v_r in Millilitern, auf der Ordinatenachse die entsprechenden Leitfähigkeitswerte λ aufgetragen sind. Wenn nun die Hydrolyse eintritt, weicht der Verlauf der Leitfähigkeiten von diesem Geradensystem merklich ab. Die zwei sich sonst schneidenden Geraden werden so durch eine komplizierte Kurve ersetzt, die erstens in dem Endpunktsgebiet des Neutralisa-

[1] Diese **Z. 119**, 399 (1940).
[2] J. Soc. chem. Ind. **30**, 185 (1911); vgl. diese Z. **52**, 117 (1913).
[3] Analyst. **65**, 456 (1940); durch Chem. Zbl. **112** I, 1200 (1941).

tionsvorganges stark gebogen ist und zweitens nach der *Neutralisation der freien* Säure wegen *der großen Beweglichkeit* der aus der Hydrolyse entstandenen Wasserstoff-Ionen sich oberhalb der idealen Fällungsgeraden fortsetzt. Die gestrichelte Linie in der Abb. 27 gibt den Verlauf der wirklichen Titrationskurve. Um auch in diesem Falle ein brauchbares Verfahren für das Auffinden des Neutralisationsendpunktes abzuleiten, werden wir im folgenden die sich während der Titration abspielenden Vorgänge kurz besprechen.

Wir betrachten zweckmäßig vorerst einen weit vor dem Neutralisationsendpunkt der freien Säure befindlichen Zeitpunkt der Titration, wo ihre Konzentration noch hinreichend ist, um die Hydrolyse des Aluminiumsalzes zu verhindern. Dann spielen sich in der Lösung die folgenden Vorgänge ab:

$$Al_2(SO_4)_3 \rightleftarrows Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot} + SO_4'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,H^{\cdot} + SO_4'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

$$Na^{\cdot} + H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows Na^{\cdot} + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

Die ersten zwei stellen bloß Ionisationsprozesse dar, der letzte gibt die Neutralisationsreaktion an, vorausgesetzt, daß die Titration mit Natriumhydroxydlösung erfolgt. Die spezifische Leitfähigkeit λ der Lösung berechnet sich aus der Formel:

$$\lambda = \frac{1}{1000} \Sigma\, c_i\, u_i,$$

in der c_i die Konzentration in Grammäquivalenten je Liter und u_i die Beweglichkeit der betrachteten Ionenart bedeutet; die Summierung hat sich auf alle in der Lösung vorhandenen Ionenarten zu erstrecken. Bezeichnen wir die molekulare Anfangskonzentration des Aluminiumsulfats mit c, die der Schwefelsäure mit c_1, und sind schon v_r ml Natronlauge von der Konzentration C_r bis zu dem oben festgesetzten Moment der Titration verbraucht, so gilt angenähert:

$$[Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}] = 2\,c, \qquad [H^{\cdot}] = 2\,c_1 - \frac{v_r C_r}{V + v_r} \sim 2\,c_1 - \frac{v_r C_r}{V}$$

$$[SO_4''] = 2\,(c + c_1), \qquad [Na^{\cdot}] = \frac{v_r C_r}{V + v_r} \sim \frac{v_r C_r}{V}.$$

Die in Klammern eingeschlossenen Größen stellen Äquivalentkonzentrationen dar; das Anfangsvolumen V der zu untersuchenden Lösung ist hinreichend groß angenommen worden, damit das hinzugesetzte Reagensvolumen v_r gegen V ohne nennenswerten Fehler vernachlässigt werden kann. Die spezifische Leitfähigkeit wird also:

$$\lambda = \frac{1}{1000}\left[2\,c\; u_{Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}} + 2\,(c + c_1)\; u_{SO_4''} + \left(2\,c_1 - \frac{v_r C_r}{V}\right) u_{H^{\cdot}} + \frac{v_r C_r}{V}\, u_{Na^{\cdot}}\right]$$

$$= \frac{1}{1000}\left[2\,c(\, u_{Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}} + u_{SO_4''}) + 2\,c_1\,(u_{SO_4''} + u_{H^{\cdot}}) + \frac{v_r C_r}{V}(u_{Na^{\cdot}} - u_{H^{\cdot}})\right].$$

Bemerkt man, daß die Summe der ersten zwei Glieder gleich der Anfangsleitfähigkeit λ_0 (für $v_r = 0$) ist, so erhält man:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{v_r C_r}{1000\ V}(u_{Na^\cdot} - u_{H^\cdot}) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Am Anfang der Titration, vor dem Einsetzen der Hydrolyse, läßt sich also die spezifische Leitfähigkeit wiederum als lineare Funktion von v_r ausdrücken: Weit vor dem Neutralisationsende entartet die Leitfähigkeitskurve in eine wegen des Minuszeichens der Differenz $u_{Na^\cdot} - u_{H^\cdot}$ absteigende Neutralisationsgerade (Abb. 27, S. 142).

Nun gehen wir zur Erwägung der Verhältnisse nach dem Neutralisationsendpunkt über. Jetzt müssen wir die Hydrolyse berücksichtigen, die sich nach den Literaturangaben durch die Reaktionsgleichung:

$$Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot} + 2\ HOH \rightleftarrows Al_2(SO_4)_2(OH)_2 + 2\ H^\cdot \quad \ldots\ldots \quad (IV)$$

wiedergeben läßt. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf dieses Reaktionsgleichgewicht ergibt:

$$\frac{c_{Al_2(SO_4)_2(OH)_2}\, c_{H^\cdot}^2}{c_{Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}}} = K_h.$$

Diese Gleichung gestattet, die Konzentration der aus der Hydrolyse stammenden Wasserstoff-Ionen zu berechnen, wenn die Hydrolysenkonstante K_h bekannt ist. Ist die Hydrolyse nicht sehr weit fortgeschritten, so gilt:

$$c_{Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}} = c.$$

Aus der Reaktionsgleichung wird außerdem entnommen:

$$c_{Al_2(SO_4)_2(OH)_2} = \frac{1}{2}\, c_{H^\cdot}.$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet also:

$$\frac{c_{H^\cdot}^3}{2\,c} = K_h. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (h)$$

Daraus wird ohne weiteres der angenäherte Wert der Wasserstoff-Ionen-Konzentration erhalten:

$$c_{H^\cdot} = \sqrt[3]{2\,K_h c}.$$

Wir betrachten nun einen entfernten Zeitpunkt nach der Neutralisation der freien Säure, für den der Ausdruck der spezifischen Leitfähigkeit aufzustellen ist. Die äquivalenten Konzentrationen der an dem Leitvorgang beteiligten Ionen sind dann:

$$[Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}] = 2\left(c - \frac{C_r(v_r - v_e)}{2(V + v_r)} - \frac{c_{H^\cdot}}{2}\right) \sim 2\left(c - \frac{C_r(v_r - v_e)}{2V} - \frac{\sqrt[3]{2\,K_h c}}{2}\right),$$

$$[SO_4''] = 2(c + c_1),\ [H^\cdot] = \sqrt[3]{2\,K_h c},\ [Na^\cdot] = \frac{v_r C_r}{V + v_r} \sim \frac{v_r C_r}{V}.$$

Hier bedeutet v_e das für die Neutralisation sämtlicher freien Säure benutzte Äquivalenzvolumen der Natriumhydroxydlösung. Die Berechnung der äquivalenten Konzentration von $Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}$-Ion erfolgt, indem man von deren Anfangskonzentration die Konzentration sowohl des aus dem hinzugesetzten Natriumhydroxyd als auch aus der Hydrolyse entstandenen basischen Salzes abzieht. Diese Annäherung ist für unseren Zweck zutreffend. Die spezifische Leitfähigkeit der Lösung wird folglich:

$$\lambda = \frac{1}{1000}\left[2\left(c - \frac{C_r(v_r - v_e)}{2V} - \frac{\sqrt[3]{2K_h c}}{2}\right) u_{Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}} + 2(c + c_1)\, u_{SO_4^{\prime\prime}} + \frac{v_r C_r}{V} u_{Na^{\cdot}} + \sqrt[3]{2K_h c}\, u_{H^{\cdot}}\right] = \frac{1}{1000}\left[2c\,(u_{Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}} + u_{SO_4^{\prime\prime}}) + 2c_1\,(u_{SO_4^{\prime\prime}} + u_{Na^{\cdot}}) + \frac{C_r(v_r - v_e)}{V}(u_{Na^{\cdot}} - u_{Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}}) + \sqrt[3]{2K_h c}\,(u_{H^{\cdot}} - u_{Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}})\right].$$

Bei der Umformung der zuerst aufgestellten Gleichung machen wir von der Äquivalenzbedingung Gebrauch:

$$2V c_1 = v_e C_r.$$

Beachten wir, daß die ersten zwei Glieder der vorigen Beziehung die Äquivalenzleitfähigkeit λ_e, d. h. die sich am Ende der Neutralisation der freien Säure in Abwesenheit der Hydrolyse einstellende Leitfähigkeit darstellen, so kann man setzen:

$$\lambda = \lambda_e + \frac{C_r(v_r - v_e)}{1000\,V}(u_{Na^{\cdot}} - u_{Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}}) + \frac{\sqrt[3]{2K_h c}}{1000}(u_{H^{\cdot}} - u_{Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}}) \quad . \quad . \quad (2)$$

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit λ von dem verbrauchten Reagensvolumen v_r erfolgt wiederum durch eine gerade Linie: auch in diesem Titrationsgebiet entartet die Leitfähigkeitskurve in eine Gerade – die wirkliche Fällungsgerade. Da die Differenz $u_{Na^{\cdot}} - u_{Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}}$ eine kleine positive Zahl ist, steigt sie langsam an. Wegen des Eintritts des letzten, der Hydrolyse Rechnung tragenden Gliedes fällt die tatsächliche Fällungsgerade nicht mehr mit der idealen, in Abwesenheit der Hydrolyse erhältlichen Fällungsgeraden zusammen, deren Gleichung lauten würde:

$$\lambda_{ideal} = \lambda_e + \frac{C_r(v_r - v_e)}{1000\,V}(u_{Na^{\cdot}} - u_{Al_2(SO_4)_2^{\cdot\cdot}}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

und die in der Abb. 27, S. 142 voll ausgezogen ist. Deshalb kann der Neutralisationsendpunkt nicht als Schnittpunkt der Neutralisations- und der wirklichen Fällungsgeraden aufgefunden werden. Wie aus der Abb. 27, S. 142 leicht ersichtlich ist, würde dieses Verfahren stets zu niedrige Resultate ergeben. Will man zu richtigen Ergebnissen gelangen, so beachte man, daß der Unterschied zwischen den zwei Leitfähigkeitsgleichungen

(2) und (3) eine während der Titration konstant bleibende Größe darstellt: Die Geraden (2) und (3) laufen also parallel. Um die ideale Fällungsgerade in jedem Falle finden zu können, müssen wir die experimentell erhaltene Fällungsgerade um die Größe:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{ideal} = \frac{\sqrt[3]{2\,K_h\,c}}{1000}\,(u_{H^+} - u_{Al_2(SO_4)_3^{--}}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

parallel mit sich selbst nach unten verschieben. Der Endpunkt der uns interessierenden Neutralisationsreaktion befindet sich nun bei dem Abschnitt der Neutralisationsgeraden und der so *korrigierten*, mit der idealen genau zusammenfallenden Fällungsgeraden.

Um die praktische Arbeitsweise genauer zu bestimmen, möchten wir die vereinfachenden Annahmen, mit deren Hilfe die vorstehenden Regelmäßigkeiten abgeleitet wurden, kurz zusammenfassen:

1. Der Gehalt an freier Säure der zu untersuchenden Aluminiumsulfatlösung soll einen bestimmten Mindestwert übersteigen, damit man die Neutralisationsgerade, bevor die Hydrolyse auftritt, durch drei bis vier Messungen feststellen kann.

2. Die Konzentration der für die Analyse bereiteten Aluminiumsulfatlösung soll nicht zu klein gewählt werden, da sonst die bei der Ableitung der Gleichung (h) gemachten Vereinfachungen nicht mehr statthaft sind. Um die durch (4) angedeutete Korrektion anbringen zu können, muß sich die Konzentration der Aluminiumsulfatlösung in einem Gebiet befinden, für das die Hydrolysenkonstante in der Literatur angegeben ist.

Diese, von einigen experimentellen Vorversuchen gestützten Überlegungen haben uns zur Aufstellung der folgenden praktischen *Vorschrift* geführt:

Aus dem zu analysierenden Aluminiumsulfat wird eine genau 1,0000 g in 100 ml enthaltende Lösung bereitet. Genau abgemessene, je nach dem Gehalt an freier Säure 10,0–30,0 ml betragende Volumina werden mit einer bekannten 0,1 n Natriumhydroxydlösung konduktometrisch titriert. Die Neutralisationsgerade wird ohne weiteres durch die ersten Punkte der üblichen graphischen Darstellung der Titration gezogen. Die brauchbare Fällungsgerade wird aus der wirklichen erhalten, indem die durch (4) angedeutete Korrektion angebracht wird, d. h. man verschiebt die letztere um die Größe $\lambda - \lambda_{ideal}$ gleichlaufend nach unten. Der Schnittpunkt der so aufgetellten Geraden zeigt den Endpunkt der Neutralisation an.

Um die obenerwähnte Korrektur anbringen zu können, sind in der Formel (4) die zahlenmäßigen Werte der hier auftretenden Größen einzusetzen. Die Hydrolysenkonstante wird in den physikalisch-chemischen Tabellen[1] für eine Temperatur von 25° C und eine Verdünnung von 4 bis 64 l zu $0{,}79 \cdot 10^{-8}$ angegeben unter der Annahme, daß sich die Hydrolyse nach

[1] Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., Hauptwerte Bd. II, S. 1166 (1923).

der chemischen Gleichung (4) abspielt und die Konzentrationen in Mol/Liter ausgedrückt werden. Die Differenz $u_{H^{\cdot}} - u_{Al_2(SO_4)_3^{\cdot\cdot}}$, die sich nicht direkt aus den Tabellen entnehmen läßt, möchten wir nach Berücksichtigung aller Literaturangaben gleich 300 setzen (bei 22–25° C). Die Konzentration c ist aus dem $Al_2(SO_4)_3$-Gehalt der Lösung auszurechnen. Für eine Arbeitstemperatur von 22 bis 25° C beträgt die Korrektur

$$\Delta\lambda = 300\,\frac{\sqrt[3]{2 \times 0{,}79 \cdot 10^{-8}}}{1000}\,\sqrt[3]{c} = 0{,}75279 \cdot 10^{-3}\,\sqrt[3]{c} \quad . \; . \; . \quad (4')$$

Man zieht gewöhnlich vor, auf der Ordinatenachse nicht die spezifischen Leitfähigkeiten λ, sondern lediglich die ihnen proportionalen Verhältnisse:

$$\rho = \frac{a}{1000 - a}$$

aufzutragen, worin a die auf dem kalibrierten Meßdraht in der Anordnung von Kohlrausch abgelesenen Längen darstellen. Zwischen λ und ρ besteht dann die Beziehung:

$$\lambda = \frac{C}{R}\,\rho,$$

wo C die Widerstandskapazität des benutzen Leitfähigkeitsgefäßes und R den kalibrierten, während der ganzen Titration konstant gehaltenen Widerstand bedeuten. Die in den neuen Einheiten ausgedrückte Korrektur lautet nun:

$$\Delta\rho = \frac{R}{C}\,\frac{\sqrt[3]{2\,K_h\,c}}{1000}\,(u_{H^{\cdot}} - u_{Al_2(SO_4)_3^{\cdot\cdot}}), \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

die bei 22–25° C wird:

$$\Delta\rho = 0{,}75279 \cdot 10^{-3}\,\frac{R}{C}\,\sqrt[3]{c} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5')$$

Wir gehen nun zur Besprechung der experimentellen Ergebnisse über. Es wurde ein von der Firma Schering-Kahlbaum stammendes Aluminiumsulfat, rein, $[Al_2(SO_4)_3\,18\,H_2O]$ mit 18,00% Al_2O_3 [nach der Methode von A. Stock[1] bestimmt] untersucht. Da dieser prozentuale Gehalt viel höher als der theoretische Wert (15,3%) ausfällt, enthält das Präparat merkliche Mengen freies Aluminiumoxyd. Bei der Herstellung der zu untersuchenden Aluminiumsulfatlösungen wurden zuerst genau abgemessene Schwefelsäuremengen (als 0,1 n Lösung) dem Aluminiumsalz hinzugesetzt; erst dann wurde auf das erwünschte Volumen verdünnt, um so eine freie Säure enthaltende Lösung zu erhalten. Ein gewisser Teil der hinzugefügten Säure war selbstverständlich von dem freien Aluminiumoxyd gebunden. Die molare

[1] Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 548 (1900); s. auch Treadwell, W. D.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl., II, S. 72 (1923).

Aluminiumsulfatkonzentration der verwendeten 1,0000%-Lösungen berechnet sich zu 0,01766 Mole/Liter.

Um eine Beurteilung der konduktometrischen Methode zu ermitteln, werden wir die von ihr gelieferten Ergebnisse mit den nach der genauen Methode von Craig erzielten Werten vergleichen. Eine direkte Bestimmung nach der letzten Methode wurde nun für die an freier Schwefelsäure reichste Lösung [etwa 4% bezogen auf Aluminiumsulfat mit 10% Al_2O_3[1]] durchgeführt. Um die mit abnehmender Konzentration an freier Säure wachsenden Bestimmungsfehler zu vermeiden, wurde der theoretische Säuregehalt in den übrigen Lösungen indirekt aus der genau abgemessenen, bei der Herstellung der Lösungen hinzugefügten Säuremenge und dem bei der ersten Lösung festgestellten Säuregehalt abgeleitet.

Tabelle 1.

12,0 ml Lösung von $Al_2(SO_4)_3$ mit 3,91% freier Schwefelsäure werden mit 0,1 n NaOH-Lösung titriert.
C = 0,426; R = 110 ω;
c = 0,01766 Mol/Liter. $\Delta\rho = 5{,}1 \cdot 10^{-2}$.

v_r	a	$\frac{a}{1000 - a}$
0,00	583,5	1,402
0,20	572,5	1,339
0,40	561,5	1,2805
0,60	549,5	1,2195
0,80	537,0	1,160
1,00	524,0	1,101
1,20	511,0	1,045
1,40	499,0	0,9960
1,60	494,0	0,9763
1,80	493,5	0,9743
2,00	494,5	0,9783
2,20	495,5	0,9822
2,40	496,5	0,9861
2,60	498,0	0,9920
2,80	499,5	0,9980

Gefunden: 1,61 ml;
Sollwert: 1,60 ml.

Tabelle 2.

20,0 ml Lösung von $Al_2(SO_4)_3$ mit 1.25% freier Schwefelsäure werden mit 0,1 n NaOH-Lösung titriert.
C = 0,426; R = 120 ω;
c = 0,01766 Mol/Liter. $\Delta\rho = 5{,}5 \cdot 10^{-2}$.

v_r	a	$\frac{a}{1000 - a}$
0,00	550,5	1,2245
0,20	540,5	1,1765
0,40	530,5	1,1300
0,60	522,5	1,094
0,80	518,5	1,077
1,00	516,5	1,068
1,20	516,0	1,066
1,40	516,0	1,066
1,60	516,0	1,066
1,80	516,25	1,067
2,00	516,5	1,068
2,20	517,0	1,070
2,40	517,5	1,0725
2,60	518,0	1,075
2,80	518,5	1,0775

Gefunden: 0,95 ml;
Sollwert: 0,85 ml.

Wir möchten nun die Ausführung der Methode an Hand von zwei sich auf Lösungen von Aluminiumsulfat mit 4 bzw. 1% freier Schwefelsäure beziehenden Titrationen erläutern. Die *Leitfähigkeitsmessungen sind nach der akustischen* Methode von Kohlrausch ausgeführt worden. Als Titrationsgefäß wurde eine Zelle nach I. M. Kolthoff[2] mit einer Widerstandskapazi-

[1] Vgl. Eder, Th.: Diese Z. **119**, 399 (1940).
[2] Konduktometrische Titrationen, S. 17 (1923).

tät gleich 0,426 verwendet. Zahlenmäßig sind die Titrationen in den Tabellen 1 und 2 (S. 148) wiedergegeben. In der ersten Spalte sind die hinzugefügten Reagensvolumina, in der zweiten die auf dem Meßdraht abgelesenen a-Werte und in der letzten die Verhältnisse $\frac{a}{1000 - a}$ angegeben.

Nach jedem Reagenszusatz wiederholt man die Leitfähigkeitsmessungen in Zeitabständen von 1 bis 2 Min., bis die abgelesenen a-Werte konstant bleiben.

Graphisch sind diese Titrationen in der Abb. 28 dargestellt. Auf die Abscissenachse sind die Reagensvolumina (Milliliter), auf die Ordinatenachse die entsprechenden Verhältnisse $\frac{a}{1000 - a}$ aufgetragen. Die unkorrigierte Leitfähigkeitskurve ist gestrichelt, die korrigierte Fällungsgerade ist voll ausgezogen. Die Korrektur ist in jedem Falle aus der Formel (5) nach dem Einsetzen der Werte von C, R, c zu berechnen. Die Kurve I bezieht sich auf die in der Tabelle 1 wiedergegebene Titration, die Kurve II auf die in der Tabelle 2 wiedergegebene Titrierung.

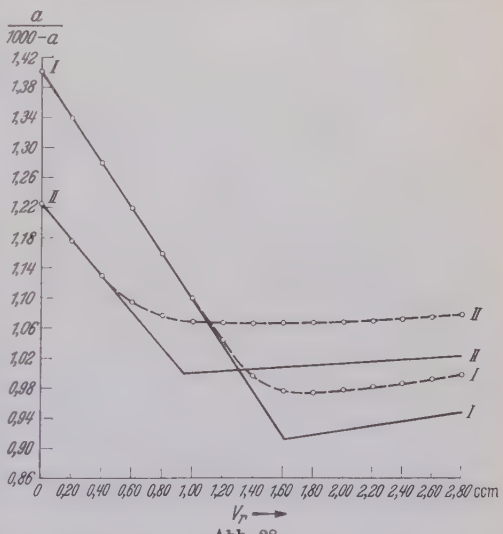


Abb. 28.

Um über die Genauigkeit und das Anwendungsgebiet der Methode einen Überblick zu gewinnen, stellen wir in der Tabelle 3 (S. 150) die erhaltenen Ergebnisse zusammen. In der ersten Spalte ist der Schwefelsäuregehalt des Aluminiumsulfats in Prozenten (bezogen auf ein Aluminiumsulfat mit 10% Al_2O_3), in der zweiten die für die Titration verwendete Lösungsmenge angegeben; die dritte Spalte enthält die nach der konduktometrischen Methode verbrauchte Menge von 0,1 n Natronlauge und die letzte das nach der Methode von Craig zu erwartende Äquivalenzvolumen.

Wie aus den erhaltenen Ergebnissen hervorgeht, liefert die Methode für einen Gehalt an freier Schwefelsäure, der größer ist als 1,9%, ausgezeichnete Resultate; bis zu einem Gehalt von 1,0% führt die konduktometrische Titration noch zu brauchbaren Werten, um bei noch kleineren Gehalten mangelhafte Angaben zu liefern. Dieses Verhalten ist auch theoretisch leicht vorauszusehen: Sinkt nämlich der Gehalt an freier Säure unter eine gewisse Grenze, so entsteht bei dem Auflösen des Aluminiumsalzes eine Lösung, in

Tabelle 3.

Freie Schwefelsäure %	Lösungsmenge ml	Äquivalenzvolumen v_e gefunden konduktom. ml	Äquivalenzvolumen v_e Sollwert nach Craig ml
3,91	10,0	1,31	1,33
	„	1,35	„
	12,0	1,61	1,60
	„	1,62	„
2,53	15,0	1,26	1,29
	„	1,30	„
	„	1,29	„
	„	1,31	„
1,91	20,0	1,30	1,30
	„	1,32	„
	„	1,31	„
1,25	20,0	0,95	0,85
	25,0	1,19	1,06
	„	1,16	„
0,55	30,0	0,92	0,59
	„	0,98	„
	„	0,98	„

der die Wasserstoff-Ionen-Konzentration nicht mehr ausreicht, um die Hydrolyse vollständig zu verdrängen. Unter diesen Umständen kann die richtige Neutralisationsgerade nicht erhalten werden, da auch die ersten Leitfähigkeitswerte wegen der aus der Hydrolyse entstehenden $H^{\cdot}$-Ionen zu hoch ausfallen. Zieht man dennoch durch die so erhaltenen Werte eine Gerade, so erscheint diese sowohl nach größeren Leitfähigkeiten verschoben als auch um den dem Anfangswert der Leitfähigkeit entsprechenden Punkt nach rechts gedreht. Beide Effekte führen, wie leicht ersichtlich, zu einem größeren Äquivalenzvolumen für die Neutralisationsreaktion, was auch mit der Erfahrung tatsächlich übereinstimmt.

Wünscht man auch für einen Säuregehalt, der kleiner ist als 1%, diese Methode anzuwenden, so bleibt nichts übrig, als dem zu analysierenden Aluminiumsulfat eine bekannte Säuremenge hinzuzusetzen und dann die gesamte freie Säure konduktometrisch zu bestimmen. Die Differenz zwischen der gefundenen und der hinzugefügten Säuremenge ergibt die Anfangsmenge freier Säure.

Gegenüber der Methode von Craig bietet die konduktometrische Titration den Vorteil, daß man vom Kaliumfluorid keinen Gebrauch zu machen braucht.

Timisoara, (Rumänien), Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Bleibestimmung durch Umwandlung des elektrolytisch abgeschiedenen BleiIV-oxyds mittels Erhitzens zu BleiII-oxyd.

Von

L. Hertelendi und J. Jovanovich.

(Eingegangen am 27. September 1944.)

1. Einleitung.

Eine oft angewendete Bestimmungsform des Bleis ist die anodische Abscheidung durch Elektrolyse aus salpetersaurer Lösung. Das auf diese Weise abgeschiedene BleiIV-oxyd entspricht aber nie genau der Formel PbO_2, da dessen Menge immer größer als der berechnete Bleigehalt ist. Es liegt die Annahme auf der Hand, daß das Mehrgewicht durch die Feuchtigkeit des Überzuges verursacht wird, obwohl nach einigen Autoren bei der anodischen Abscheidung ein Bleioxyd entsteht, das mehr Sauerstoff enthält, als dem BleiIV-oxyd entspricht[1], doch kann man das Mehrgewicht durch Erhitzen nicht beseitigen, weil das Gewicht erst bei einer Temperatur abzunehmen beginnt, bei der das BleiIV-oxyd unter Sauerstoffabgabe sich in ein niedrigeres Oxyd umwandelt. Bei der elektrolytischen Abscheidung des Bleis verursacht auch der Umstand eine ständige Unsicherheit, daß das Mehrgewicht des BleiIV-oxyds nicht konstant ist, sondern den Umständen der Abscheidung entsprechend schwankt. Deswegen halten viele Analytiker diese Bestimmungsmethode für unsicher und versuchen diese Unsicherheit dadurch zu vermindern, daß sie den Wert des Mehrgewichtes bestimmen und zur Berechnung des Bleis aus anodisch abgeschiedenem Bleidioxyd empirische Faktoren angeben. Man findet jedoch in der Literatur verschiedene, einander widersprechende Faktoren.

Vor einigen Jahren verfolgte einer von uns[2] die Frage, wie das Mehrgewicht von den Umständen der Elektrolyse abhängt, und bemerkte dabei gewisse Regelmäßigkeiten, z. B. daß das Mehrgewicht von der Temperatur während der Abscheidung und von der Menge des abgeschiedenen BleiIV-oxyds abhängt, daß es jedoch ziemlich unabhängig von den übrigen Umständen der Elektrolyse, von der Stromstärke und von der Säurekonzentration des Elektrolyten ist. Da die regelmäßige Änderung des Mehrgewichtes bekannt ist, könnte man zu jeder Abscheidungstemperatur und zu jeder abgeschiedenen BleiIV-oxyd-Menge den Wert des Mehrgewichtes und dar-

[1] Hollard, A.: C. r. **136**, 229 (1903).
[2] Hertelendi, L.: Diese Z. **122**, 30 (1941).

aus den Faktor berechnen, mit dem man aus der Menge an abgeschiedenem BleiIV-oxyd den richtigen Bleiwert berechnen könnte. Damit wären zwar die Schwierigkeiten der elektrolytischen Bleibestimmung verschwunden, jedoch wäre mit der Methode nunmehr die Unannehmlichkeit verbunden, daß man die Temperatur der Abscheidung kennen und konstant halten müßte. Diese nicht so leicht durchführbare Bedingung kann man aber dadurch vermeiden, daß man das BleiIV-oxyd durch kurzes Glühen in PbO umwandelt und in dieser Form wägt. Diese Methode rührt von W. C. May[1] her und wird von vielen Autoren empfohlen[2].

Die Umwandlung des BleiIV-oxydes durch Glühen wurde von A. W. Pamfilow und A. A. Blagonrawowa nachgeprüft[3]. Sie führten die Elektrolyse in einer Platinschale aus. Die Schale, die den Elektrolyten enthielt, wurde als Anode und eine Spirale aus Platindraht als Kathode geschaltet. Die Schale wurde dann kurze Zeit geglüht und der in PbO übergeführte Niederschlag wurde gewogen. Nach ihrer Meinung ist diese Methode eine der genauesten zur Bestimmung von Blei. A. J. Lindsey[4] studierte das Glühen zu PbO mit der Abänderung, daß das Blei auf einer Netzelektrode als BleiIV-oxyd abgeschieden wurde. Er konstatierte nach dem Glühen immer einen Verlust und nach seiner Anschauung kann man das auf dem Netz abgeschiedene BleiIV-oxyd durch Glühen nicht quantitativ in PbO überführen.

Die Umwandlung des auf dem Netz abgeschiedenen BleiIV-oxyds hat eine größere Bedeutung als die des in der Schale abgeschiedenen. Bei der Analyse vieler technisch wichtiger Legierungen muß man Blei- und Kupferbestimmungen durchführen. Die beiden Bestimmungen kann man gleichzeitig in einer Elektrolyse ausführen, wenn man ein Doppelnetz, z. B. das Doppelnetz nach A. Fischer[5] verwendet. Wenn man aber die Elektrolyse in einer Platinschale ausführt und die Schale als Anode schaltet, so kann man als Kathode nicht ein zur Kupferbestimmung am besten geeignetes Platinnetz anwenden, weil es in der Schale keinen Platz hat; und so verliert die Methode ihren größten Vorteil, die gleichzeitige Bestimmung des Bleis und des Kupfers. Diese wäre nur in einem becherglasförmigen Platingefäß durchführbar.

Da die Umwandlung des auf dem Netz abgeschiedenen BleiIV-oxyds zu PbO von Bedeutung ist, weil man dann bei der Ausführung der Elektrolyse die Temperatur nicht konstant zu halten braucht und weil nach den Ergeb-

[1] May, W. C.: vgl. diese Z. **14**, 347 (1875).

[2] Treadwell, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 10. Aufl., II. Band, S. 147, Leipzig (1922). – Fischer, A. u. A. Schleicher: Elektroanalytische Schnellmethoden, 2. Aufl., S. 244, Stuttgart (1926). – Classen, A. u. H. Danneel: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 7. Aufl., S. 225, Berlin (1927). – Berl-Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, 2. Teil, S. 962 (1932).

[3] J. Russ. phys.-chem. Ges. **60**, 699 (1928).

[4] Analyst **60**, 598 (1935); vgl. diese Z. **106**, 203 (1936).

[5] Vgl. diese Z. **50**, 444 (1911).

nissen von A. V. Pamfilow und A. A. Blagonrawowa[1] die quantitative Überführung des in die Schale abgeschiedenen BleiIV-oxyds durchführbar ist, untersuchten wir das Verhalten des auf dem Netz abgeschiedenen BleiIV-oxydes. Da wir die ungünstigen Feststellungen von Lindsey[2] kannten, wurden einige Abänderungen vorgenommen.

2. Theoretische Überlegungen.

Das auf ein Platinnetz abgeschiedene BleiIV-oxyd geht bei niedriger Temperatur (400–500°) unter Gewichtsverlust in ein rotes Oxyd mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung Pb_3O_4 über. Bei höherer Temperatur entsteht unter weiterem Gewichtsverlust gelbes BleiII-oxyd. Der erste Teil unserer Versuche diente zur Aufklärung der Frage, ob die Durchführung der Umwandlung bei niedriger Temperatur quantitativ möglich ist, so daß die Auswägung als Pb_3O_4 erfolgen kann. Es ist nämlich vorteilhafter, die Reaktion bei niedrigerer Temperatur durchzuführen, da das bei höherer Temperatur entstehende BleiII-oxyd flüchtig ist und es fraglich ist, ob nicht bei der Temperatur, bei der die Reaktion $PbO_2 \rightarrow PbO + 1/2O_2$ quantitativ abläuft, BleiII-oxyd sublimiert. Das BleiIV-oxyd, das auf ein Netz abgeschieden wird, ist auf eine sehr große Fläche in dünner Schicht verteilt; es ist daher möglich, daß es leichter flüchtig ist als das BleiII-oxyd in kompakter Masse. Nach den Versuchen von Lindsey beträgt durch Sublimation bei 700° der Verlust je Stunde 0,1%. Im zweiten Teil unserer Versuche wurde untersucht, ob die Umwandlung in Bleioxyd quantitativ durchführbar ist: Gibt es eine Temperatur, bei der die Überführung vollständig ohne Verlust durch Sublimation vor sich geht? Es wurden die niedrigste Temperatur und die kürzeste Zeit festgestellt, in der die Umwandlung möglichst quantitativ durchführbar ist.

Ferner muß bedacht werden, ob das auf einem Netz abgeschiedene BleiIV-oxyd nicht beim Glühen durch Verstäuben Verluste erleidet. Es ist möglich, daß bei der Umwandlung der Überzug an einigen Stellen abspringt und daß so ein mechanischer Verlust auftritt. Beim Glühen des in der Platinschale abgeschiedenen BleiIV-oxyds tritt kein mechanischer Verlust auf, auch dann nicht, wenn der Überzug sich lockert, bei der Anwendung eines Netzes ist aber ein solcher Verlust möglich. Lindsey erwähnt einen derartigen Verlust nicht, obwohl es möglich ist, daß man die Ursache für seine niedrigen Resultate hier suchen muß.

Wir versuchten eine vollständige Beseitigung der mechanischen Verluste und eine Verminderung der Verluste durch Sublimation dadurch zu erreichen, daß wir die Netzelektrode mit dem PbO_2-Überzug in ein gewogenes Quarzglas stellten, in diesem glühten und mit dem Quarzglas zusammen wogen. Ein etwaiges Verstäuben des Überzuges konnte so keinen Verlust

[1] J. Russ. phys.-chem. Ges. **60**, 699 (1928).
[2] Analyst **60**, 598 (1935); vgl. diese **Z. 106**, 203 (1936).

verursachen, da die abfallenden Teile im Gefäß bleiben. Ein etwaiger Verlust durch Sublimation wurde dadurch vermindert, daß das sublimierende Bleioxyd (zum Teil) mit dem Quarz des Gefäßes reagiert und als Bleisilicat gebunden wird. Ein Beweis dafür, daß dieser Vorgang bei höherer Temperatur tatsächlich eintritt, wird dadurch erbracht, daß sich auch auf derjenigen Stelle des Quarzglas-Inneren, der von der Elektrode nicht berührt wurde, ein matter Bleiglasüberzug bildete, und daß das Gefäß eine Gewichtszunahme aufwies. Es wurde ein Quarzglas verwendet, in dem die Elektrode eben Platz hatte. So wurde erreicht, daß das Netz sich dicht an der Wand des Quarzglases befand und der größte Teil des sublimierenden Bleioxyds gebunden werden konnte.

3. Die Durchführung der Versuche und ihre Ergebnisse.

Zu den Versuchen wurde mehrmals umkrystallisiertes Bleinitrat verwendet. Die Abscheidung des BleiIV-oxydes geschah aus einer 10% Salpetersäure und Kupfernitrat enthaltenden warmen Lösung bei 2–3 Amp. Stromstärke unter Verwendung von Platindoppelnetzelektroden nach A. Fischer. Nach der Elektrolyse wurde die Anode getrocknet und dann im gewogenen Quarzglas auf der gewünschten Temperatur gehalten. Das Erhitzen erfolgte in einem lotrechten elektrischen Ofen. In die Mitte des Glases reichte ein Pyrometer zur Messung der Temperatur, die mittels eines „Veit V"-Temperaturregulators reguliert wurde. Die Temperatur konnte man nur in groben Grenzen (etwa $\pm 25^0$) konstant halten. Das die Elektrode enthaltende Quarzglas wurde in den elektrischen Ofen von gewünschter Temperatur eingesetzt und beim Erhitzen auf niedrige Temperatur nach je ¼–½ Stde., beim Erhitzen auf höhere Temperatur nach je 10 Min. aus dem Ofen herausgenommen, abgekühlt und gewogen und dann das Erhitzen fortgesetzt. Das Erhitzen wurde mit abgeschiedenen Niederschlagsmengen verschiedenen Gewichts vorgenommen, und zwar mit etwa 0,05 g, 0,2 g und 0,5 g schweren PbO_2-Überzügen; jede Niederschlagsmenge wurde bei 6 Temperaturen (350^0, 450^0, 550^0, 600^0, 650^0 und 700^0) erhitzt. Oberhalb 700^0 wurden keine Versuche ausgeführt, weil bei dieser Temperatur die Umwandlung zu PbO sicher ist, und weil man bei höherer Temperatur mit starker Flüchtigkeit des BleiII-oxydes rechnen muß. Das Glühen wurde bei jeder Temperatur mehrmals wiederholt. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1–3 enthalten.

Nach den in der Tabelle 1 enthaltenen Ergebnissen beginnt bei 350^0 langsam die Umwandlung des BleiIV-oxyds zu rotem BleiII,IV-oxyd, die Umwandlung ist aber bei dieser Temperatur nicht quantitativ. Ein Erhitzen auf diese Temperatur ist für unsere Zwecke nicht anwendbar, da die Umwandlung sehr langsam vor sich geht und nicht vollständig ist. Bei 450^0 erfolgt die Umwandlung viel schneller, bei dieser Temperatur zerfällt jedoch Pb_3O_4 schon weiter. Das zeigt nicht nur die Farbe des Überzuges – statt der

Tabelle 1. *Erhitzen des auf einem Platinnetz abgeschiedenen BleiIV-oxyds.*

Erhitzungsdauer	Erhitzungstemperatur 350°. Einwage g $Pb(NO_3)_2$			Erhitzungstemperatur 450°. Einwage g $Pb(NO_3)_2$		
	0,0706	0,2770	0,6930	0,0801	0,2778	0,6936
	Gewicht des Überzuges			Gewicht des Überzuges		
	g	g	g	g	g	g
0 Min.	0,0510	0,2005	0,5020	0,0579	0,2007	0,5029
10 „				0,0569	0,1990	0,4980
20 „				0,0550	0,1970	0,4970
30 „	0,0493	0,1980		0,0548	0,1950	0,4920
40 „				0,0546	0,1930	0,4900
50 „				0,0546	0,1922	0,4850
60 „	0,0491	0,1923	0,4950		0,1910	0,4780
70 „					0,1893	0,4750
80 „					0,1890	0,4746
2 Stdn.	0,0490	0,1921	0,4890			
3 „	0,0490	0,1921	0,4850			
4 „			0,4830			
5 „			0,4823			
Endgewicht des Überzuges	0,0490	0,1921	0,4823	0,0546	0,1890	0,4746
g Pb_3O_4 aus der Einwage berechnet	0,0487	0,1911	0,4783	0,0553	0,1917	0,4786
Abweichung g Pb_3O_4	+0,0003	+0,0010	+0,0040	−0,0008	−0,0027	−0,0040
g PbO aus der Einwage berechnet				0,0539	0,1872	0,4674
Abweichung g PbO				+0,0006	+0,0018	+0,0072

roten zeigt sich schon eine gelbrote, schließlich gelbe Farbe –, sondern auch sein Gewicht, das kleiner ist als dasjenige, das bezogen auf Pb_3O_4 der Bleieinwage entspricht. Die Umwandlung zu PbO ist aber nicht vollständig, weil das Gewicht viel größer ist, als der Einwage entspricht; auch vermindert sich das Gewicht nicht bei weiterem Erhitzen. Es ist wahrscheinlich, daß bei dieser Temperatur Pb_3O_4 und PbO gleichzeitig vorhanden sind und daß der Überzug die beiden Oxyde in einem bestimmten Verhältnis enthält. Nach den Versuchen bei 350 und 450° ist eine quantitative Umwandlung zu Pb_3O_4 nicht möglich und ein Wägen in Form von Pb_3O_4 nicht durchführbar. Es ist aber möglich, daß unsere Arbeit infolge der Ungenauigkeit unseres Temperaturreglers ($\pm 25^0$) ohne das erstrebte Ergebnis war, und daß es bei Benutzung einer feineren Einrichtung eine Temperatur gibt, bei der die Umwandlung quantitativ ist.

Nach Tabelle 2 ist die Umwandlung zu PbO bei 550° noch immer nicht vollständig. Bei dieser Temperatur ergibt sich ebenfalls ein Mehrgewicht, das sich durch weiteres Erhitzen nicht vermindern läßt. Bei 600 und 650° ist die Umwandlung $PbO_2 \rightarrow PbO + 1/2O_2$ quantitativ, wie die Tabellen 2 und 3 zeigen. Die Abweichungen vom berechneten Gewicht

Tabelle 2.

Erhitzungsdauer	Erhitzungstemperatur 550° Einwage g $Pb(NO_3)_2$			Erhitzungstemperatur 600° Einwage g $Pb(NO_3)_2$		
	0,0690	0,2770	0,6920	0,0699	0,2769	0,6924
	Gewicht des Überzuges			Gewicht des Überzuges		
	g	g	g	g	g	g
0 Min.	0,0498	0,2003	0,5012	0,0505	0,2002	0,5012
10 „	0,0481	0,1920	0,4900	0,0480	0,1870	0,4670
20 „	0,0471	0,1880	0,4780	0,0473	0,1863	0,4665
30 „	0,0470	0,1871	0,4700	0,0472	0,1862	0,4665
40 „	0,0470	0,1871	0,4690	0,0472	0,1862	
50 „			0,4681			
60 „			0,4672			
70 „			0,4672			
Endgewicht des Überzuges . . .	0,0470	0,1871	0,4672	0,0472	0,1862	0,4665
g PbO aus der Einwage berechnet .	0,0465	0,1867	0,4663	0,0471	0,1866	0,4666
Abweichung g PbO	+0,0005	+0,0004	+0,0009	+0,0001	—0,0004	—0,0001

sind nicht groß, und liegen sowohl auf positiver als auch auf negativer Seite, so daß man sie als Versuchsfehler betrachten kann, die die Ungenauigkeit unseres Temperaturreglers verursacht. Ein 0,5 g wiegender PbO_2-Niederschlag ist in 20 Min. unbedingt umgewandelt. Bei weiterem Erhitzen ist keine weitere Gewichtsabnahme wahrnehmbar, d. h. das BleiII-

Tabelle 3.

Erhitzungsdauer	Erhitzungstemperatur 650° Einwage g $Pb(NO_4)_2$			Erhitzungstemperatur 700° Einwage g $Pb(NO_3)_2$		
	0,0693	0,2769	0,6924	0,0700	0,2769	0,6900
	Gewicht des Überzuges			Gewicht des Überzuges		
	g	g	g	g	g	g
0 Min.	0,0502	0,2003	0,5012	0,0506	0,2001	0,5000
10 „	0,0463	0,1869	0,4664	0,0450	0,1828	0,4588
20 „	0,0462	0,1868	0,4662	0,0442	0,1824	0,4578
Endgewicht des Überzuges . . .	0,0462	0,1868	0,4662	0,0442	0,1824	0,4578
g PbO aus der Einwage berechnet .	0,0467	0,1866	0,4666	0,0472	0,1866	0,4650
Abweichung g PbO	—0,0005	+0,0002	—0,0004	—0,0030	—0,0042	—0,0072

oxyd ist bei dieser Temperatur noch nicht flüchtig, oder – was wahrscheinlicher ist – das Quarzglas bindet das flüchtige Oxyd. Bei längerem Erhitzen (1–2 Stdn.) zeigt sich natürlich eine weitere kleine Gewichtsverminderung (2–3 Zehntel Milligramm), aber so langes Erhitzen ist nicht nötig, weil die Umwandlung innerhalb von 20 bis 30 Min. vollständig ist. Das Quarzglas

bindet bei dieser Temperatur ziemlich viel Blei, was nicht nur das auf der inneren Fläche des Glases haftende undurchsichtige Bleisilicat beweist, sondern auch die Gewichtszunahme des Quarzglases.

Beim Erhitzen auf 700° ist das gefundene Gewicht des Niederschlages nach Tabelle 3 kleiner als das berechnete; es tritt bei dieser Temperatur schon ein Verlust ein. Wahrscheinlich ist die Sublimation schon so groß, daß das Quarzglas nicht mehr imstande ist, das sublimierte BleiII-oxyd zu binden. Interessant und schwer erklärbar ist die Erscheinung, daß der Verlust bei fortgesetztem Erhitzen sich nicht vergrößert, oder wenigstens nicht in dem Maße wie am Anfang des Erhitzens. Der Verlust ist in den ersten 10 Min. 3, 4, 7 mg je nach der Größe des Gewichtes des Überzuges (über die Gewichtsabnahme hinaus, die von der Umwandlung $PbO_2 \rightarrow PbO$ stammt), liegt aber in den nächsten 10 Min. des Glühens nur in der Größenordnung von einem Milligramm. Wir haben den Grund dieser Erscheinung nicht aufzuklären versucht, da uns bei unseren Ergebnissen nur die Möglichkeit der analytischen Verwendbarkeit interessierte.

Tabelle 4 bringt eine Zusammenfassung der Umwandlung des auf einem Netz abgeschiedenen BleiIV-oxyds bei verschiedenen Temperaturen auf Grund der Daten der Tabellen 1–3.

Tabelle 4.

Änderung des BleiIV-oxyds beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen.

Erhitzungstemperatur	Dauer des Erhitzens	Abweichung vom berechneten Blei-II, IV-oxyd g	Abweichung vom berechneten BleiII-oxyd g
350° ± 25°	3–4 Stdn.	+ 0,0003 bis + 0,0040	—
450° ± 25°	1–1½ Stde.	— 0,0008 bis — 0,0040	+ 0,0006 bis + 0,0070
550° ± 25°	½–1 Stde.	—	+ 0,0004 bis + 0,0009
600° ± 25°	20–30 Min.	—	— 0,0004 bis + 0,0001
650° ± 25°	10–20 Min.	—	— 0,0005 bis + 0,0002
700° ± 25°	10–20 Min.	—	— 0,0030 bis — 0,0070

Das Ablösen des geglühten BleiII-oxyds von den Platinelektroden ist nicht leicht. Es ist nur möglich, wenn man die Elektroden in verdünnter Salpetersäure kocht, die zeitweise mit Natriumnitritlösung versetzt wird. Das Platinnetz bekommt auch so eine schwarze Färbung und zeigt einige Zehntelmilligramm Gewichtsverlust, wird also durch diese Behandlung reichlich stark korrodiert.

Die innere Fläche des Quarzglases wird langsam in Bleiglas umgewandelt. Die Umwandlung ist aber sehr langsam und die dünne Schicht blättert langsam von selbst ab und wird so entfernt. Nach mehrmaligem Glühen kann man das Quarzglas zu anderen Zwecken nicht mehr verwenden, aber

zum weiteren Glühen des Bleioxyds ist dasselbe noch weiter gut verwendbar. In einem Quarzglas führten wir 200mal das Glühen durch und konnten es nur wegen Bruchs nicht weiter verwenden.

4. Zusammenfassung.

1. Gegenstand der Untersuchung war das Verhalten des auf einer Platinnetzelektrode abgeschiedenen BleiIV-oxyds beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen von dem Standpunkt aus, ob es sich quantitativ in Pb_3O_4 oder in PbO umwandeln läßt und ob es sich in dieser Form wägen läßt.

2. Zur Vermeidung von Verlusten beim Erhitzen, die etwa durch Verstäuben und durch die Flüchtigkeit des BleiII-oxyds entstehen, wurde die mit PbO_2 überzogene Elektrode in ein möglichst kleines Quarzglas gegeben, in diesem geglüht und mit ihm zusammen gewogen. Der Quarz band einen Teil des sublimierten BleiII-oxyds in Form von Bleiglas; auf diese Weise wurde der Verlust vermindert.

3. Die Ergebnisse der Umwandlung bei den einzelnen Temperaturen faßten wir in der Tabelle 4 (S. 157) zusammen. Bei 350° erfolgt die Umwandlung sehr langsam und nicht einmal zu Pb_3O_4 vollständig; bei 450° zerfällt auch schon Pb_3O_4, jedoch ist die Umwandlung zu PbO noch nicht vollständig. So ist die Wägung in Form von Pb_3O_4 nicht durchführbar oder nur bei einer viel genauer eingehaltenen Erhitzungstemperatur. Bei unseren Versuchen konnte die Erhitzungstemperatur nur auf $\pm 25°$ genau eingehalten werden.

4. 15–20 Min. langes Glühen bei 600–650° wandelten den Niederschlag in PbO um. Abgesehen von den Versuchsfehlern und der Streuung, die durch das Schwanken der Temperatur entsteht, ist die Umwandlung bei dieser Temperatur als vollständig zu betrachten. Während der zur Erhitzung notwendigen Zeit (10–20 Min.) tritt kein Verlust infolge der Flüchtigkeit des BleiII-oxyds ein, weil die geringe Menge, die von ihm sublimiert, durch das Quarzgefäß gebunden wird.

5. Bei 700° und bei höherer Temperatur treten schon beträchtliche Verluste infolge der Flüchtigkeit des BleiII-oxyds auf.

6. Durch 15 Min. dauerndes Erhitzen im Quarzglas bei 600–650° kann man also PbO_2 in PbO überführen; man kann das BleiII-oxyd zur Wägung bringen und den Bleigehalt aus dem gefundenen Gewicht von PbO berechnen.

Über die Anwendung der photometrischen Indikation in der Maßanalyse.

Von

J. Mika, Sopron (Ungarn).

(Eingegangen am 7. Dezember 1944.)

In der letzten Zeit ist die Möglichkeit besonders in den Vordergrund getreten, bei Titrationen mit Farbindikation den richtigen Verbrauch an Maßlösung nicht einfach ,,visuell", also nicht bloß mit Hilfe der freien Augen festzustellen, sondern hierzu eine photometrische Methode zu verwenden[1]. Man benutzt dabei ein Photometer (am zweckmäßigsten ein lichtelektrisches Gerät mit guter Nullpunktkonstanz) und beobachtet die Änderungen der Lichtdurchlässigkeit, die die Probe infolge der allmählich zugesetzten Maßflüssigkeit erleidet. Die so gewonnene Titrationskurve zeigt einen Knick, wenn das Reagens überschüssig wird. Die genaue Lage des Knickes kann ähnlich wie in den konduktometrischen Titrationen graphisch oder rechnerisch festgestellt werden und dient dann zur Berechnung der Menge des zu bestimmenden Stoffes.

Es steht fest, daß bei colorimetrischer Arbeit die Verwendung eines zur zahlenmäßigen Bestimmung der Extinktion geeigneten Photometers der reinen, nur einen Farbvergleich ermöglichenden visuellen Methode an Genauigkeit weit überlegen ist. Es ist demgemäß denkbar, daß auch bei den Titrationen die photometrische Verfolgung der Farbindikation im Vergleich zum klassischen, visuellen Verfahren eine bedeutend exaktere Bestimmung des Äquivalenzpunktes zuläßt und so diese neue Methode einen wesentlichen Fortschritt der Maßanalyse bedeutet. Das Verfeinern der Indikationsschärfe kann nämlich nicht nur eine größere Analysengenauigkeit sichern, sondern bietet Gelegenheit, auch solche Titrationen durchzuführen, bei denen das übliche, weniger empfindliche Verfahren versagt, wie dies z. B. bei Titration von sehr kleinen Stoffmengen, von äußerst verdünnten Lösungen, oder von stark gefärbten Proben usw. der Fall ist. Da der Gebrauch eines lichtelektrischen Photometers auch Messungen im nicht sichtbaren Spektralbereich ermöglicht, können unter Umständen auch Titrationsreaktionen ohne einen zugesetzten Indikator photometrisch durchgeführt wer-

[1] Vgl. „Grundlagen und neuere Anwendung der analytischen Colorimetrie und Photometrie" (Beih. Ztschrft. Ver. dtsch. Chemiker Nr. **48** [Berlin 1944]), besonders die Abhandlungen Weber, O. H.: „Colorimetrie in der Maßanalyse" (S. 50 bis 54) und Havemann, R.: „Photometrische Titration" (S. 55–58).

den, die bei visueller Beobachtung keine, oder nur eine unbedeutende Farbänderung aufweisen. Man beachte aber, daß diese Vorteile nur mit Hilfe eines verhältnismäßig großen apparativen Aufwands erreicht werden und keineswegs mit so einfachen Hilfsmitteln und in so rascher Arbeit wie bei den normalen visuellen Titrationen.

Wenn man die obigen Umstände berücksichtigt, erscheint es zeitgemäß, die zweckdienliche richtige Anwendung der photometrischen Indikation in der Maßanalyse kritisch näher zu untersuchen.

Zunächst muß festgestellt werden, daß die klassische Maßanalyse ihre Bedeutung und weitverbreitete Anwendung dem Umstand verdankt, daß sie mit einfachen Hilfsmitteln eine rasche, zu Serienbestimmungen geeignete und für die meisten Zwecke hinreichend genaue Arbeit gewährleistet. Es wäre deshalb sinnlos, diese einfache Indikationsmethode ohne wichtige Gründe durch die photometrische zu ersetzen, ebenso wie man die potentiometrische oder konduktometrische Indikation prinzipiell nur dann verwenden wird, wenn die einfache visuelle Farbindikation versagt.

Wie schon vorher erwähnt wurde, ist die Anwendung der photometrischen Indikation in erster Linie bei den Feintitrationen und in der Mikromaßanalyse vielversprechend.

Diesbezüglich seien zunächst jene Titrationen untersucht, in deren Verlauf ein farbiger Reaktionspartner entfärbt wird, also bei denen es zwecks Bestimmung des Titrationsendpunktes überflüssig ist, einen reaktionsfremden Stoff, einen Indikator zuzusetzen. Es steht fest, daß beim Übergang farblos–farbig der Titrationsendpunkt nur bei einem Reagensüberschuß wahrgenommen wird, während umgekehrt bei farbig-farbloser Indikation das Verschwinden der Farbe immer zu früh, also stets vor dem Äquivalenzpunkt beobachtet wird. Um den so entstehenden Fehler auszuschalten, muß man aber bekanntlich nicht unbedingt photometrisch titrieren. Man kann einfach den visuell fehlerhaft bestimmten Reagensverbrauch mit einer geeigneten Korrektur richtigstellen. Diese „Indikationskorrektur" kann sowohl von Fall zu Fall bestimmt werden, oder man kann, falls stets unter gleichen Versuchsverhältnissen gearbeitet wird, ihre Größe ein für allemal feststellen. In erstem Falle wird bekanntlich eine Blindprobe genau auf die Farbe der fertigtitrierten Probe titriert, in anderem benutzt man eine bestimmte geeignete „Vergleichslösung" und beendet die Dosierung der Maßlösung in dem Augenblick, wo die Farbe der Probe und die der Vergleichslösung vollkommen übereinstimmen. Es ist bei dieser Arbeitsweise wahrscheinlich, daß ein Teil der der Probe zuletzt zugefügten Maßlösung überschüssig ist, daß also ein Fehler, „Tropfenfehler" genannt, entsteht. Durch Verwendung geeignet verdünnter Maßflüssigkeit, entsprechend konstruierter Bürette und bei sorgfältiger Arbeit kann man aber erreichen, daß der Tropfenfehler so klein wird, daß er vernachlässigt werden kann und so der Äquivalenzpunkt praktisch doch fehlerfrei bestimmt wird. Es

gelingt mit Hilfe dieser Methode, also ohne photometrische Indikation, sogar Stoffmengen von einigen Hundertstel Milligrammäquivalenten mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}1\%$ zu bestimmen[1].

Die photometrischen Titrationen sind grundsätzlich ebenfalls Indikationskorrekturmethoden. Man bestimmt nämlich mit Hilfe der photometrischen Messung den in gewissem Titrationszustand vorhandenen Überschuß der farbigen Maßlösung bzw. des zu bestimmenden farbigen Stoffes. Da man aber die Extinktionskurve des farbigen Reaktionspartners dabei nicht kennt, genügt es nicht, die Lichtschwächung der Probe bloß im Titrationsendpunkt zu messen. Man muß sie vielmehr mindestens in je zwei Meßpunkten vor und nach dem Äquivalenzpunkt bestimmen, um die Lage des letzteren feststellen zu können. Diese Methode ist zwar etwas umständlich, aber sie besitzt u. a. den Vorteil, daß man das Volumen der Probe nicht zu berücksichtigen hat.

Bei Titrationen, die man nur mit Hilfe eines zugesetzten Indikators durchführen kann, liegen etwas andere Verhältnisse vor. Man muß bei diesen Bestimmungen nicht nur damit rechnen, daß die den Titrationsendpunkt anzeigende Erscheinung nicht genau im Äquivalenzpunkt auftritt, sondern man muß auch die Möglichkeit berücksichtigen, daß der *Beginn* des Indikatorfarbumschlages mit dem Äquivalenzpunkt nicht genau zusammenfällt. Mit Hilfe der photometrischen Indikation kann aber der Äquivalenzpunkt in diesen Fällen auch nicht genau bestimmt werden. Man ist demnach ebenso wie bei den visuellen Feintitrationen genötigt, eine entsprechend bestimmte Indikationskorrektur anzuwenden[2].

Es geht schon aus diesen Überlegungen hervor, daß die photometrische Indikation auf dem Gebiet der Feintitrationen keinen umwälzenden Fortschritt bringen wird. Es gelingt höchstens, den Äquivalenzpunkt etwas genauer festzustellen, als dies visuell möglich ist. Man muß aber berücksichtigen, daß die Ungenauigkeit, mit welcher man den Äquivalenzpunkt bestimmt, nur einen Teil des Analysenfehlers bildet. Es ist praktisch bedeutungslos, die Indikationsschärfe zu verbessern, wenn es nicht gleichzeitig gelingt, auch die übrigen Teilfehler der Titrationen auszuschalten, und zwar nicht nur die meßtechnischen, sondern auch die chemischen.

---

[1] Vgl. Mika, J.: Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse. (Die chemische Analyse Bd. 42), Stuttgart 1939.

[2] Es ist nicht unbedingt notwendig, die Indikationskorrektur auf Grund des beginnenden Indikatorfarbumschlages zu bestimmen. Man kann die Proben auch bis zu einer beliebigen Zwischenfarbe titrieren und die Korrektur von Fall zu Fall mit Hilfe der Substitutionsmethode durch Titration einer geeigneten Lösung bis zur gleichen Extinktion bestimmen, also in gleicher Weise verfahren, wie man es bei den colorimetrischen Titrationen tut. Es ist weiter auch möglich, eine Korrekturextinktionskurve ein für allemal aufzunehmen oder die Titration der Proben stets bei einem festgesetzten Wert der Extinktion zu beenden und die verbrauchte Menge der Maßflüssigkeit einfach rechnerisch richtigzustellen. Ein Nachteil dieser Verfahren ist, daß die Größe der Indikationskorrektur auch von dem Titrationsendvolumen abhängt.

Was die genaue Bestimmung von äußerst geringen Stoffmengen anbelangt, sei bemerkt, daß man mit Hilfe der derzeit zur photometrischen Indikation benutzen Arbeitsmethodik ein Verfeinern der Mikrotitrationen nicht erwarten kann. Ein Fortschritt wird nur dann möglich sein, wenn es gelingt, die Schwierigkeiten bei der Konstruktion einer Mikrotitrationsküvette mit großer Schichtdicke und mit kleinem Volumen zu überwinden. Es ist nämlich wichtig, die Proben in möglichst großer Schichtdicke zu durchleuchten, damit man ohne großen Reagensüberschuß eine genau meßbare Extinktion erhält. Wird aber die genaue Meßbarkeit der Extinktion nur durch ein starkes Vergößern des Titrationsvolumens erreicht, so geht die durch die photometrische Titration im allgemeinen erzielte größere Indikationsgenauigkeit verloren. Vergebens wird nämlich die *Konzentration* der überschüssigen Maßlösung z. B. zehnmal genauer bestimmt, wenn dabei das Volumen der Probe zwangsläufig zehnmal oder noch mehr größer sein muß als bei einer richtig durchgeführten visuellen Mikrotitration.

Man könnte meinen, daß die photometrische Indikation zur Bestimmung von sehr schwachen Säuren und Basen aussichtsvoll wäre. Bekanntlich lassen sich visuell nur jene Säuren und Basen titrieren, deren Dissoziationskonstante größer ist als etwa 10^{-9}, eine Bestimmungsgenauigkeit von 0,1% ist nur dann zu erwarten, wenn die Konstante mindestens den Wert von 10^{-6} hat. Das kommt daher, daß der Verlauf der Titrationskurve bei schwächeren Säuren und Basen zu flach ist, um den Titrationsendpunkt mit freiem Auge überhaupt bzw. mit genügender Genauigkeit zu erkennen. Man kann nämlich visuell nur etwa 0,05 p_H-Einheiten sicher unterscheiden. Die photometrische Indikation ermöglicht eine größere Genauigkeit und demnach grundsätzlich die Titration noch schwächerer Säuren und Basen. Selbstverständlich genügt dabei nicht, die Proben einfach z. B. gegen Phenolphthalein oder gegen Methylorange zu neutralisieren. Man muß die Titrationen immer bei einem streng bestimmten Titrierexponent genau beenden und die hierbei verbrauchte Menge der Maßlösung eventuell noch mit einer Indikationskorrektur richtigstellen. Wieweit man mittels dieser Maßnahmen die Grenzen der titrierbaren Säuren und Basen erweitern kann, das werden die Versuche zeigen. Voraussichtlich wird dies nicht durch die erreichbare Indikationsschärfe, sondern durch andere chemische Umstände (z. B. durch die richtige Zusammensetzung der den Titrationsendpunkt anzeigenden Vergleichslösung, durch die Beseitigung des Kohlensäurefehlers usw.) entschieden. Kennt man die Schwierigkeiten, die bei der einfachen Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration entstehen, wenn man auf $\pm$ 0,01 p_H genau arbeiten will, so wird man auch diese Verwendungsmöglichkeit der photometrischen Indikation skeptisch beurteilen.

Die Verwendung der photometrischen Indikation ist dagegen zweifellos zweckdienlich, wenn man die den Titrationsendpunkt anzeigende Farbänderung mit freiem Auge nicht deutlich erkennen kann, weil etwa

die Probe stark gefärbt ist, oder weil die Änderung im sichtbaren Licht nur wenig oder sogar überhaupt nicht wahrnehmbar ist. Man war früher in solchen Fällen ausschließlich auf die elektrometrischen Indikationen verwiesen. Da jetzt auch diese neue Möglichkeit vorhanden ist, müssen Vor- und Nachteile dieser Methoden ebenfalls verglichen werden, damit man stets die gegebenenfalls vorteilhafteste Indikation benutzen kann.

Die Anschaffungskosten der Apparatur sind bei der photometrischen Titration keineswegs größer als bei dem potentiometrischen oder konduktometrischen Verfahren. Ein geeignetes Photometer ist in vielen analytischen Laboratorien schon vorhanden, da es zu colorimetrischen Bestimmungen benutzt wird. Die Handhabung der Apparatur erfordert in allen drei Fällen etwa die gleiche Geschicklichkeit und die gleiche Aufmerksamkeit[1]. Die photometrischen Titrationen erfordern aber im Vergleich zur Wendepunktmethode des potentiometrischen Verfahrens und zu Leitfähigkeitstitrationen weniger Zeit, da es zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes im allgemeinen genügt, nur je zwei Meßpunkte vor und nach dem Äquivalenzpunkt zu berücksichtigen. Die letztgenannten Methoden werden dabei oft auch dadurch zeitraubend, daß die Potentiale bzw. Leitfähigkeiten sich im Laufe der Titration nur sehr langsam einstellen. Die Indikationsschärfe dürfte bei den potentiometrischen Titrationen im allgemeinen mindestens so groß sein wie bei den potentiometrischen Verfahren und sicher größer als bei den konduktometrischen Methoden. Die potentiometrischen Titrationen sind aber – abgesehen von dem zu vernachlässigenden Fehler, welcher durch die kleinere oder größere Unsymmetrie der Titrationen mehr theoretisch wie praktisch entsteht – frei von methodischen Fehlern, dagegen ist es bei photometrischen Titrationen mit reaktionsfremdem Indikator möglich, daß ein Indikationsfehler auftritt. Unter Berücksichtigung all dieser Umstände kommt man zu dem Ergebnis, daß sich die Frage, ob die photometrische oder die potentiometrische Indikation bevorzugt werden soll, nicht allgemein beantworten läßt. Dies ist von Fall zu Fall zu entscheiden.

Bei Zusammenfassung der Auseinandersetzungen ergibt sich, daß die photometrische Indikation auf dem Gebiete der Feintitrationen und in der Mikromaßanalyse entgegen den Erwartungen voraussichtlich keinen wesentlichen Fortschritt bringen wird. Die neue Methode kann aber zweckgemäß verwendet werden, wenn die visuelle Farbindikation versagt. Die Leistungen der photometrischen Indikation sind dabei denen der potentiometrischen Titrationen ungefähr gleichwertig, ihre begründete Anwendungsmöglichkeit wird aber die der letzteren wahrscheinlich kaum erreichen, weil sie ausschließlich an Reaktionen gebunden ist, die von einer mit freiem Auge undeutlich erkennbaren Farbänderung begleitet sind.

[1] Es wird angenommen, daß man bei den Leitfähigkeitstitrationen die moderne visuelle Methode benutzt.

Es schien überflüssig, die sogenannten colorimetrischen Titrationen[1] hier näher zu behandeln. Es ist nämlich zweifellos, daß die Genauigkeit eines colorimetrischen Vergleichs durch Benutzung eines Photometers gesteigert wird.

Nachweis von seleniger neben telluriger Säure mittels Zinn II-chlorids.

Von

Rudolf Lang.

(Eingegangen am 4. Februar 1947.)

Wie bekannt, werden wäßrige Lösungen von seleniger und telluriger Säure schon bei Zimmertemperatur durch ZinnII-chlorid rasch zu den Elementen reduziert, weswegen der Nachweis von seleniger neben telluriger Säure auf Grund dieser Reaktion nicht ohne weiteres möglich ist. Er gelingt aber, wenn man zunächst tellurige Säure mittels Cer IV-sulfats unter Verwendung einer Spur Chromat als Katalysator zu Tellursäure oxydiert. Bei dieser Oxydation bleibt nach H. H. Willard und Ph. Young[2] selenige Säure unverändert. Alsdann kann diese mit ZinnII-chlorid nachgewiesen werden, während Tellursäure in der Kälte nicht reagiert. Man verfährt wie folgt:

Das mäßig schwefel- oder salpetersaure Lösungsgemisch beider Säuren versetzt man mit 2 Tropfen 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung und überschüssiger Cer IV-sulfatlösung und erhitzt einige Zeit zum Sieden. Die Lösung muß die gelbe Farbe der Cer IV-Lösung beibehalten, anderenfalls noch Cer IV-Lösung zuzufügen ist. Man kühlt hierauf vollständig ab, entfärbt mit ZinnII-chloridlösung und fügt von dieser noch einen Überschuß zu. Das Auftreten einer gelbroten bis roten Färbung oder Fällung zeigt Selen an. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist die für die Reduktion von seleniger Säure mit ZinnII-chlorid normale. Der Nachweis sehr geringer Selenmengen (unter 10 γ) erfordert längere Einwirkungszeit des ZinnII-chlorids. Auch beobachtet man in diesem Falle im Prüfrohr besser bei Längssicht als bei Quersicht.

Zu bemerken ist noch, daß auch arsenige Säure oder Arsensäure diesen Nachweis nicht stört, denn aus schwefelsaurer oder verdünnt salzsaurer Lösung dieser Säuren wird durch ZinnII-chlorid erst nach stundenlanger Einwirkung elementares Arsen abgeschieden, so daß dieser Vorgang zeitlich in weitem Abstand von der Selenausscheidung verläuft und kein Anlaß zu Verwechslungen gegeben ist.

Waiblingen, am 1. Februar 1947.

---

[1] Man bestimmt bekanntlich bei dieser Methode die Menge des zu untersuchenden Stoffes in der Weise, daß man eine entsprechende Vergleichslösung mit einer Lösung von bekannter Konzentration des zu bestimmenden Ions auf die Farbe der Probe titriert.

[2] Willard, H. H. u. Ph. Young: J. Am. chem. Soc. **52**, 553 (1930).

Neuer katalytischer Nachweis von Molybdän.

Von

Rudolf Lang.

(Eingegangen am 4. Februar 1947.)

Der neue Nachweis von Molybdän, der für die Spurensuche von Bedeutung ist, beruht auf folgenden durch Versuche erhärteten Tatsachen:

1. Methylenblaulösung wird durch Hydrazinsulfat auch bei hoher Konzentration desselben und selbst in der Siedehitze nicht reduziert und behält daher seine schöne blaue Farbe, unter welchen Bedingungen immer auch Hydrazin zur Einwirkung gelangt.

2. Hydrazinsulfat reduziert dagegen rasch bei Siedehitze saure Molybdatlösung zu Mo(V)-salz, das in geringer Konzentration farblos, in größerer braun gefärbt ist[1].

3. Mo(V)-salz reduziert rasch Methylenblaulösung zur farblosen Leukoverbindung.

4. Erwärmt man Methylenblaulösung mit Hydrazinsulfat in Gegenwart einer Spur Molybdat, dann tritt infolge der katalytischen Wirkung des Molybdäns alsbald Entfärbung ein, womit dessen Nachweis erbracht ist.

Der Mechanismus des Nachweises ist darum kurz folgender:

$$\text{Mo (VI)} + N_2H_4 \rightarrow \text{Mo (V)} + N_2 + H_2O \qquad (1)$$

$$\text{Mo (V)} + \text{Methylenblau} \rightarrow \text{Mo (VI)} + \text{Methylenweiß (Leukovbdg).} \qquad (2)$$

Auf Reaktion (2) folgt wieder Reaktion (1), worauf neuerdings Methylenblau nach (2) reduziert werden kann. Dieses Reaktionsspiel setzt sich solange fort, bis das gesamte Methylenblau reduziert ist. Offenbar liegt hier homogene Zwischenreaktionskatalyse vor.

Die Durchführung des Molybdännachweises ist folgende:

Die nitratfreie, schwefel- oder salzsaure Molybdatlösung von etwa 10 ml Volumen versetzt man mit 0,2 bis 0,5 g festem Hydrazinsulfat und 1 Tropfen einer sehr verdünnten Methylenblaulösung, so daß das Reaktionsgemisch nur schwach himmelblau gefärbt erscheint. Dann erhitzt man zum Sieden. Bei Anwesenheit von wenig Molybdän erfolgt Entfärbung der Lösung, bei Gegenwart größerer Molybdänmengen Umfärbung nach Braun. Die Entfärbungszeit ist für nicht zu kleine Molybdänmengen etwa umgekehrt proportional der Molybdänmenge. Die günstigste Reaktionstemperatur scheint zwischen 60 und 80° zu liegen.

[1] Über den Einfluß der HCl-Konzentration auf die Farbe reduzierter Molybdatlösungen vgl. Lang, R. u. St. Gottlieb: diese Z. **104**, 1 (1936).

Die Grenze der Nachweisempfindlichkeit liegt zwischen 1 und 0,1 γ Mo auf 10 ml. Die Reaktion ist somit weit empfindlicher als die mit Rhodanid und Zinn II-chlorid. Voraussichtlich wird die Empfindlichkeit noch ganz beträchtlich durch Fernhalten von Sauerstoff zu steigern sein. Denn in Gegenwart von Luft findet die Nachweisempfindlichkeit dadurch ihre Grenze, daß das Methylenweiß durch Sauerstoff wieder oxydiert wird. Ist die Geschwindigkeit dieser Oxydation gleich der Geschwindigkeit der Gesamtreduktion geworden, so ist damit die Empfindlichkeitsgrenze erreicht. Ein entfärbtes, etwa 1 γ Mo enthaltendes Reaktionsgemisch wird bei längerem Stehen an der Luft wieder bläulich, da bei niedrigerer Temperatur die Oxydation der Leukoverbindung rascher verläuft als die Reduktion des Methylenblaus. Bei neuerlichem Erwärmen tritt wieder Entfärbung ein.

Die Reaktion ist für Molybdän ganz spezifisch in Gegenwart von Verbindungen des U(VI), W(VI) Cr(III, VI), V(IV, V), Cu(II) und Fe(II), die keine analoge Reaktion geben. Die Prüfung in Gegenwart von Verbindungen der übrigen Elemente steht noch aus. Führt man die Reaktion in Gegenwart von Wolfram aus, dann muß durch Zusatz von genügend Natriumfluorid dafür gesorgt sein, daß Wolframsäure in Lösung bleibt. In Gegenwart von Eisen spielt die Acidität, die sonst keinen merklichen Einfluß hat, eine wichtige Rolle. In diesem Fall gelingt der Nachweis nur bei schwacher Säurekonzentration. Eisen III-salz muß nämlich seinerseits zunächst vollständig reduziert sein, wenn der Nachweis gelingen soll. Hydrazin reduziert Eisen III-salz aber nur rasch bei geringem Säuregehalt der Lösung. Deswegen hat man in Gegenwart von Eisensalz zunächst mit Ammoniak die freie Säure weitgehend abzustumpfen und sodann den Nachweis auszuführen. In Gegenwart von U, Cr, V und Cu erfolgt im positiven Fall natürlich nicht Entfärbung, sondern Umfärbung zur Farbe der Ionen $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $VO^{\cdot\cdot}$ bzw. $Cu^{\cdot\cdot}$, wenn es sich um Molybdänspuren handelt, oder zu einem Mischton mit Braun, wenn größere Molybdänmengen reagieren.

Bemerkt sei noch, daß zum Molybdännachweis an Stelle von Methylenblau auch Kakothelin verwendet werden kann. Die Empfindlichkeit ist dann allerdings eine geringere. Besser als Kakothelin allein funktioniert ein Gemisch von Kakothelin und Methylenblau. Im positiven Fall erfolgt dann ein Farbumschlag von Grün nach Violett, wobei dem Methylenblau gleichzeitig die Rolle eines Katalysators zukommt, da die Leukoverbindung das Kakothelin weit leichter zu dem violetten Farbkörper reduziert, als dies unmittelbar durch Mo(V)-salz geschieht. Irgendwelche besonderen Vorteile hat aber auch das Farbstoffgemisch nicht gegenüber dem Methylenblau allein.

Die weitere Verfolgung dieser Reaktion, insbesondere auch ihre Verwertung zur Bestimmung von Molybdänspuren durch Zeitmessung behalte ich mir vor.

Waiblingen, am 1. Februar 1947.

Wirkung einiger Red.-Ox.-Systeme auf Kakothelin und Methylenblau.

Anwendungen zum selektiven Nachweis von Thiosulfat, Kupfer, Eisen, Formaldehyd und von Oxydationsmitteln.

Von

Rudolf Lang.

[Eingegangen am 4. Februar 1947.]

I. Verhalten einer Auswahl von Red.-Ox.-Systemen gegen Kakothelin.

Kakothelin, in wäßriger Lösung von gelber Farbe, ist bekanntlich ein Reagens auf reduzierende Stoffe, durch deren Einwirkung es leicht in ein schön violett gefärbtes Reduktionsprodukt übergeht. Dieses ist von großer Färbekraft und bedingt dadurch eine hohe Empfindlichkeit der Reaktionen. Kakothelin hat vornehmlich Anwendung zum Nachweis von ZinnII-chlorid[1] sowie von einigen organischen Stoffen gefunden[2].

Die vorliegende Untersuchung bezweckte, das Verhalten weiterer Reduktionsmittel bzw. Red.-Ox.-Systeme gegen Kakothelin kennenzulernen, mit dem Ziele, zu möglichst selektiven oder gar spezifischen Nachweisen einzelner Stoffe zu gelangen. Daneben sollte geprüft werden, ob Kakothelin etwa als reversibler Red.-Ox.-Indikator in der Maßanalyse zu gebrauchen wäre. In der folgenden Übersicht ist das Verhalten von Kakothelin gegen einige Red.-Ox.-Systeme reversibler und nicht reversibler Art kurz gekennzeichnet.

Aus dieser Übersicht ist zu entnehmen, daß die starken Reduktionsmittel $TiCl_3$, $SnCl_2$ und $Na_2S_2O_4$ das Kakothelin in 2 Stufen reduzieren. Das Produkt der ersten Stufe der Reduktion, nämlich der violette Farbkörper, ist durch Oxydationsmittel leicht wieder in Kakothelin überführbar; dagegen verläuft die zweite Stufe der Reduktion irreversibel. Das Kakothelin ist bekanntlich ein Nitrokörper. Bei dem violetten Reduktionsprodukt handelt es sich vermutlich um den analogen Nitrosokörper, der leicht wieder zum Nitrokörper oxydierbar ist, während das farblose zweite, nicht wieder oxydierbare Reduktionsprodukt den Stickstoff wahrscheinlich bis zur Aminogruppe reduziert enthält. $SnCl_2$ reduziert übrigens schlagartig nur bis zum violetten Farbkörper und von hier bis zum zweiten, farblosen Reduktionsprodukt meßbar langsam. Die zweite Stufe der Reduktion erfolgt rascher durch $TiCl_3$ und $Na_2S_2O_4$. Aus diesem Verhalten folgt, daß

[1] Feigl, F.: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. 1938.
[2] Rosenthaler, L.: Mikrochim. A. 3, 190 (1938); Z. Vitaminforsch. 7, 126 (1938).

Reduktionsmittel	Verhalten gegen wäßrige Kakothelinlösung[1]
salzsaure 0,1 n $TiCl_3$-Lösung	Reduktionsverlauf 2stufig. 1. Stufe violett, 2. Stufe farblos.
salzsaure 0,1 n $SnCl_2$- Lösung	ähnlich wie bei $TiCl_3$.
schwefelsaure 0,1n $FeSO_4$-Lösung	reduziert nicht, es wird im Gegenteil der violette Farbkörper durch eine Spur Fe(III)-salz sofort oxydiert, selbst wenn $FeSO_4$ in großem Überschuß vorhanden ist.
schwefelsaure 0,1 n $FeSO_4$-Lösung + sirupöse Phosphorsäure	reduziert langsam zum violetten Farbkörper, ein größerer Überschuß Fe(III)-salz oxydiert wieder zu Kakothelin.
schwefelsaure 0,1 n $FeSO_4$-Lösung + viel NaF	schon 1 Tropfen reduziert schlagartig zum violetten Farbkörper, selbst wenn ein großer Überschuß an Fe(III)-salz vorhanden ist.
schwefelsaure 0,1 n $FeSO_4$-Lösung + viel $(NH_4)_2(COO)_2$	ähnlich wie bei Pufferung mit NaF.
Cu_2O + verdünnte Schwefelsäure	reduziert sofort zum violetten Farbkörper, selbst wenn Cu(II)-salz in noch so großem Überschuß vorhanden ist.
Cu_2O + verdünnte Salzsäure	reduziert sofort zum violetten Farbkörper; schon eine geringe Menge Cu(II)-salz oxydiert wieder zu Kakothelin.
konzentrierte Phosphitlösung + verdünnte Salz- oder Schwefelsäure	reduziert weder in der Kälte noch in der Hitze. Cu(II)-salz katalysiert die Reduktion in heißer salzsaurer Lösung.
konzentrierte Hypophosphitlösung + verdünnte Salz- oder Schwefelsäure	reduziert sehr langsam in der Kälte (praktisch überhaupt nicht). Cu(II)-salz beschleunigt die Reduktion namentlich in salzsaurer Lösung. In der Hitze reduziert Hypophosphit rasch Kakothelin auch ohne Cu-salz.
Hydrazin u. Hydroxylamin	reduzieren weder in salz- noch in schwefelsaurer Lösung, weder in der Kälte noch in der Hitze, auch nicht bei Anwesenheit von Cu-salz.
$Na_2S_2O_4$ + verdünnte Säure	ähnlich wie bei $TiCl_3$.
$Na_2S_2O_4$ + verdünnte Säure + HCOH	reduziert überhaupt nicht.
$Na_2S_2O_3$ + verdünnte Säure	reduziert in der Kälte mäßig rasch zum violetten Farbkörper.
$Na_2S_2O_3$ + verdünnte Säure + HCOH	reduziert überhaupt nicht.
H_2S-Wasser	reduziert in der Hitze, nicht aber in der Kälte.
SO_2-Wasser	reduziert in der Hitze, nicht aber in der Kälte. In der Kälte erfolgt aber Anlagerung von SO_2 unter Entfärbung von Kakothelin. Die entfärbte Lösung wird von Thiosulfat nur sehr langsam zum violetten Farbkörper reduziert.

[1] Verwendet wurden in jedem Versuch 2 Tropfen 0,5%ige Kakothelinlösung auf 5 bis 10 ml Volumen.

Kakothelin als Red.-Ox.-Indikator zur Titration starker Reduktionsmittel unbrauchbar ist. Auch zur umgekehrten Titration von Oxydationsmitteln mit starken Reduktionsmitteln ist Kakothelin nicht verwendbar.

Durch die übrigen angeführten Reduktionsmittel wird nur die erste Stufe der Reduktion erreicht. Fe(II)-salz reduziert je nach Lage des Potentials $Fe^{\cdots}/Fe^{\cdot\cdot}$, das mit Hilfe von Komplexbildnern für $Fe^{\cdots}$ abgestuft werden kann. Bei Abwesenheit solcher Komplexbildner reduziert Fe(II)-salz gar nicht, es ist dann sogar das Potential $Fe^{\cdots}/Fe^{\cdot\cdot}$ stets positiver als das für den Übergang des Kakothelins in seine erste Reduktionsstufe, so daß diese stets durch Fe(III)-salz oxydiert wird. In Gegenwart von H_3PO_4 sinkt das Potential $Fe^{\cdots}/Fe^{\cdot\cdot}$ so weit, daß es zu einem Gleichgewicht zwischen den Oxydationsstufen des Eisens und des Kakothelins kommt, dessen Lage keine extrem einseitige mehr ist. Schließlich wird durch einen Überschuß an NaF oder $(NH_4)_2(COO)_2$ infolge weitgehender Komplexbildung mit $Fe^{\cdots}$ die Gleichgewichtslage einseitig zugunsten der ersten Reduktionsstufe des Kakothelins verschoben. Die Umfärbung desselben erfolgt unter diesen Bedingungen so prompt, daß man Vanadinsäure in schwach saurer, mit NaF stark gepufferter Lösung mit 0,1 n$FeSO_4$-Lösung auf Kakothelin als Indikator titrieren kann, wie einige Versuche gezeigt haben. Auch andere Oxydantien, wie Dichromat oder MnanIII-salz sind unter ähnlichen Versuchsbedingungen titrierbar. Indessen sind weit brauchbarere Indikatoren bekannt, um diese Titrationen exakt zu ermöglichen, wie z. B. Diphenylamin und dessen Derivate, ferner o-Phenanthrolin-EisenII-sulfat u. a. Immerhin läßt das Verhalten gegen Eisensalze den Schluß zu, daß das Umschlagspotential Kakothelin/violettes Reduktionsprodukt in der Nähe des Wertes liegt, den das Potential $Fe^{\cdots}/Fe^{\cdot\cdot}$ in phosphorsaurer Lösung annimmt. Jedenfalls schlägt Kakothelin bei einem negativeren Potential um als Diphenylaminblau.

Die Versuche mit Kupfersalzen zeigen, daß $Cu^{\cdot}$-Ion in schwefelsaurer Lösung stets Reduktionsmittel gegen Kakothelin ist, wie groß allenfalls ein Überschuß an Cu(II)-sulfat auch sein mag. Dabei ist es belanglos, daß Cu(I)-oxyd in schwefelsaurer Lösung praktisch vollständig in metallisches Kupfer und Cu(II)-sulfat aufgespalten wird, so daß in den Versuchen zum größten Teil elementares Kupfer als Reduktionsmittel wirksam war. Denn nach der Luther'schen Regel wirkt $Cu^{\cdot}$-Ion stärker reduzierend als metallisches Kupfer und schließlich findet die Aufspaltung des Cu(I)-oxyds doch nur bis zum Gleichgewicht statt, bei dem alle denkbaren Red.-Ox.-Potentiale gleich geworden sind. Auch eine von Cu(I)-oxyd abfiltrierte schwefelsaure Lösung, die dann auch frei von ausgeschiedenem Kupfer ist, reduziert in jedem Fall bei Ausschluß von Luft Kakothelin, denn sie enthält eine ganz geringe Menge $Cu^{\cdot}$-Ion. In salzsaurer Lösung dagegen verschwindet die Reduktionswirkung des Cu(I)-salzes auf Kakothelin schon durch eine geringe Menge Cu(II)-salz. Dies ist verständlich, da in salzsaurer Lösung das Po-

tential $Cu^{\cdot\cdot}/Cu^{\cdot}$ infolge der koordinativen Bindung von $Cu^{\cdot}$ an Cl' sehr viel positiver ist als in schwefelsaurer Lösung und es nur einer geringen Erhöhung durch $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion bedarf, um es sogar über den für die Reduktion des Kakothelins eben noch ausreichenden Höchstbetrag anwachsen zu lassen. Diese Verhältnisse haben Bedeutung für die im Abschnitt IV beschriebenen Nachweise.

Phosphit reduziert Kakothelin merklich nur unter katalytischer Mitwirkung von Kupfersalz in heißer, salzsaurer Lösung. Hypophosphit bedarf dieser Katalyse in heißer Lösung nicht. Der größeren Reduktionskraft des Hypophosphits entsprechend wirkt Kupfersalz aber schon in der Kälte merklich beschleunigend auf die Reaktion.

Von den untersuchten Schwefelverbindungen wirkt Dithionit rasch bis zur 2. Stufe, Thiosulfat rasch bis zur 1. Stufe reduzierend auf Kakothelin, wobei $H^{\cdot}$-Ion von beschleunigendem Einfluß ist. Durch Bindung an Formaldehyd verschwindet in beiden Fällen die Reduktionswirkung, sie wird durch Formaldehyd aber nicht etwa rückgängig gemacht. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure reduzieren Kakothelin nur in der Hitze. Bemerkenswert ist die Anlagerungsfähigkeit von schwefliger Säure an Kakothelin, wobei dieses entfärbt wird. Das Anlagerungsprodukt wird von Thiosulfat nur sehr langsam zum violetten Farbkörper reduziert.

II. Das besondere Verhalten des Thiosulfato-Cu (I)-Komplexes gegen Kakothelin.

In Abschnitt I wurde gezeigt, daß $Cu^{\cdot}$-Ion in schwefelsaurer Lösung Kakothelin augenblicklich zum violetten Farbkörper reduziert und daß die gleiche Reduktion des Kakothelins durch Thiosulfat, wenn auch viel langsamer bewirkt wird.

Ein Reaktionsgemisch aus Cu(I)-salz und Thiosulfat, das keinen der beiden Stoffe im Überschuß enthält, gibt mit Kakothelin indessen keine Reaktion. Ein geeignetes Reaktionsgemisch bereitet man durch Versetzen von 5 ml 0,1 mol $CuSO_4$-Lösung mit 10 bis 20 Tropfen 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung und 5 ml 2 n Schwefelsäure. Fügt man dann einige Tropfen 0,5%iger Kakothelinlösung hinzu, so erfolgt keine Reduktion des Kakothelins. Die so bereitete Lösung enthält neben Cu(II)-salz und Tetrathionat auch $Cu^{\cdot}$-Ion, das koordinativ an Thiosulfat-Ion gebunden ist. Die koordinative Bindung bewirkt hier die Bildung des Komplexes $[Cu_2(S_2O_3)_2]''$[1]. Das gleichzeitige Vorhandensein von Cu(I)-salz und Thiosulfat in dem diesem Komplex entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis verhindert somit die Reduktion des Kakothelins. Zerstört man aber den Komplex durch geeignete Mittel, dann erhält das $Cu^{\cdot}$-Ion seine normale Reaktionsfähigkeit zurück

[1] BRINTZINGER, H. u. W. ECKARDT: Z. anorg. Chem. **227**, 107 (1936).

und reduziert das Kakothelin. Auf diesem Verhalten beruhen sämtliche nachfolgend beschriebenen Nachweise, ausgenommen der des Eisens.

Die im Vergleich zu seinen Komponenten abgeschwächte Reaktionsfähigkeit des Thiosulfato-Cu(I)-Komplexes gegen Kakothelin erscheint verständlich, da Komplexe energieärmer sind als die Komponenten, aus denen sie durch freiwillige Reaktion gebildet wurden. Es ist immerhin auffallend, daß sowohl das Zentralatom als auch die Liganden für sich die gleiche sehr sinnfällige Reaktion mit einem dritten Stoff geben, die dann im Zusammenspiel aller drei Stoffe ausbleibt. An diesem Beispiel zeigt es sich, daß das Zentralatom und die Liganden in ihrer Wirkung selbst gegen ein gemeinsames Reagens gegenseitig und vollständig abgeschirmt sein können.

Rein formal betrachtet, ist das beschriebene Verhalten im Sinne von A. Skrabal[1] auch als negative Induktion anzusehen, denn es entspricht dem für diese geltenden Schema. Bezeichnet man nämlich die drei reagierenden Stoffe mit A, B und C, dann gilt für die negative Induktion:

$A + B \rightarrow$ reagieren miteinander

$A + C \rightarrow$ reagieren miteinander

$A + B + C \rightarrow$ es reagiert weder A mit B noch A mit C.

Im vorliegenden Fall entspricht A dem Kakothelin, B dem Cu(I)-salz und C dem Thiosulfat.

III. Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Thiosulfato-Cu(I)-Komplexes gegen Kakothelin.

Wie im Abschnitt II angedeutet wurde, besteht die Möglichkeit, den Thiosulfato-Cu(I)-Komplex gegen Kakothelin reduktiv wirksam zu machen. Allgemein führen folgende Methoden zum Ziele:

1. Unmittelbare Einflußnahme auf die Energetik der beiden Oxydationsstufen $Cu^{\cdot}/^{\cdot\cdot}Cu^{\cdot}$ durch Ammoniumoxalat.
2. Zerstörung des Thiosulfato-Cu(I)-Komplexes
   a) durch Mittel nicht oxydativer Art,
   b) durch Oxydationsmittel.

1. Beeinflussung der Energetik des Überganges $Cu^{\cdot\cdot} + e = Cu^{\cdot}$ durch Ammoniumoxalat.

Das Potential für den Übergang $Cu^{\cdot\cdot} + e = Cu^{\cdot}$ hängt gemäß der bekannten Nernst-Peters'schen Formel bei gegebenem Normalpotential nur von dem Konzentrationsverhältnis $Cu^{\cdot\cdot}/Cu^{\cdot}$ ab. Verkleinert man $Cu^{\cdot\cdot}$ durch Überführung in den Oxalato-Komplex vermittels Ammoniumoxalats, dann

[1] Skrabal, A.: Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **13** (1908).

muß die Oxydationskraft des Cu(II) ab-, die Reduktionskraft des Cu(I) zunehmen, da ja das Potential $Cu^{\cdot\cdot}/Cu^{\cdot}$ alsdann negativer wird. Dementsprechend findet tatsächlich die Reduktion des Kakothelins zu dem violetten Farbkörper statt, wenn man zu dem schwach sauren Thiosulfato-Cu(I)-Komplex ein wenig Kakothelin und hernach eine konzentrierte Lösung von überschüssigem Ammoniumoxalat gibt. In diesem Falle erhält man die Summenwirkung vom Zentralatom, bei dem die Reaktion schlagartig einsetzt, und von den Liganden, die allerdings erst in beträchtlichem Zeitabstand nach dem Zentralatom reagieren. Die Anwendung von Ammoniumoxalat zu Nachweiszwecken wird dann empfehlenswert sein, wenn wenig oder gar kein Cu(II)-salz anwesend ist, da der Oxalato-Cu(II)-Komplex für sich allein schon kräftig blau gefärbt ist und bei größerer Konzentration die Erkennung der Violettfärbung beeinträchtigen könnte.

2. Zerstörung des Thiosulfato-Cu(I)-Komplexes.

a) Durch Mittel nicht oxydativer Art.

α) Durch starke Säuren.

Konzentriertere Schwefelsäure zersetzt den Thiosulfato-Cu(I)-Komplex teilweise unter Freisetzung von $Cu^{\cdot}$-Ion und kann darum für sich schon Anlaß zur Umfärbung von Kakothelin geben, wenn die Säurekonzentration nicht unter einer gewissen Grenze, etwa 5 n, gehalten wird. Ganz konzentrierte Schwefelsäure bewirkt überdies Erwärmung und damit Zersetzung unter Ausscheidung von Cu_2S.

Salzsäure zersetzt unter Überführung in den Chloro-Cu(I)-Komplex, wodurch allerdings die Reduktionskraft so beträchtlich herabgesetzt werden kann, daß keine Umfärbung des Kakothelins erfolgt. In Gegenwart von Cu(II)-salz wirkt Salzsäure nur im negativen Sinne[1]. Es gilt darum für alle Nachweise die Regel, in schwefelsaurer Lösung zu arbeiten. Alkalichloride in schwefelsaurer Lösung haben bei weitem nicht die Wirkung wie freie Salzsäure, weswegen sie selbst in größerer Konzentration die Wirkung von Schwefelsäure nicht merklich herabsetzen.

β) Durch Formaldehyd.

Dieser ist das praktisch brauchbarste Zerstörungsmittel für den Thiosulfato-Cu(I)-Komplex. Formaldehyd bindet in saurer Lösung die Liganden des Komplexes zur beständigen Formaldehyd-Thioschwefelsäure und das verbleibende einfach positiv geladene Zentralatom Cu kann nun auf Kako-

[1] Vergleiche das im Abschnitt I über das Verhalten von Cu(I)-chlorid bei Anwesenheit von Cu(II)-chlorid Gesagte.

thelin reduzierend wirken. Hier handelt es sich um die Wirkung des Zentralatoms allein, die Wirkung der Liganden geht durch deren Abbindung vollständig verloren.

γ) Durch Schwermetall-Ionen.

Theoretisch gesehen können Schwermetall-Ionen in verschiedener Weise auf den Thiosulfato-Cu(I)-Komplex zersetzend einwirken. Es kann 1. bei hinreichender Unlöslichkeit des betreffenden Schwermetallthiosulfats dieses gefällt werden; 2. können die Thiosulfatliganden sulfidisch zersetzt werden bei gleichzeitiger Fällung des betreffenden Schwermetallsulfids und von Cu(I)-sulfid; 3. kann das Zentralatom aus dem Komplex durch ein anderes Schwermetallatom verdrängt werden, wenn der betreffende Thiosulfato-Schwermetallkomplex erheblich weniger dissoziiert ist als der Cu(I)-Komplex. In den Fällen 1 und 3 hätte man dementsprechend das Freiwerden von $Cu^{\cdot}$-Ion und damit die Violettfärbung von anwesendem Kakothelin zu erwarten. Ob solche Reaktionen realisierbar sind, wäre noch durch Versuche festzulegen.

b) Durch Oxydationsmittel.

Die Wirkung von Oxydationsmitteln hat hier den Charakter einer echten induzierten Reduktionsreaktion, in der der Thiosulfato-Cu I-Komplex die Rolle des Aktors, das Oxydans die des Induktors und das Kakothelin die des Akzeptors spielt. Reduktion des Kakothelins tritt erst auf Zusatz des Oxydans ein, was sich in folgendem Versuch schön demonstrieren läßt:

4 bis 5 ml 0,1 mol $CuSO_4$-Lösung versetzt man mit 20 bis 30 Tropfen 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung, 4 bis 5 ml 5 n Schwefelsäure und 2 bis 3 Tropfen einer 0,5%igen wäßrigen Kakothelinlösung. Nun fügt man einige Tropfen des Oxydans von 0,1 n Konzentration zu, worauf Violettfärbung eintritt.

In diesem Sinne wirksam ist nur eine kleine Gruppe von Oxydationsmitteln, nämlich jene, die nur die Thiosulfatkomponente des Komplexes, nicht aber auch das Cu(I) oxydieren, oder dieses zumindest erheblich langsamer angreifen als das Thiosulfat. Zu diesen Oxydantien gehören Jodat, Perjodat, Bromat, Selenit, Tellurit und Arsenat. Bei Verwendung von Jodat und Perjodat zeigt sich außerdem ein wenig Schwefelausscheidung. Größere Überschüsse der beiden führen zur Ausscheidung von freiem Jod. Von den Halogenaten abgesehen, ist die Reaktion besonders eindrucksvoll und empfindlich bei Verwendung von seleniger Säure. Ein Überschuß derselben bringt das Violett infolge von Oxydation des Farbkörpers wieder zum Verschwinden. Tellurit und Arsenat sind nur bei höherer Konzentration und Acidität wirksam[1]. Natriumchlorid (etwa 1 g) verhindert die Reaktion

[1] Starke Acidität bewirkt übrigens leicht die sulfische Fällung von Arsen und Kupfer. Eine Farbreaktion kann in diesem Falle natürlich nicht beobachtet werden.

der Halogenate, da dann freies Halogen in Aktion tritt (siehe später). Dagegen wird die Reaktion der selenigen Säure durch Natriumchlorid nicht beeinträchtigt. Die Reaktion läßt sich im allgemeinen durch folgende Teilvorgänge verständlich machen:

$$[Cu_2(S_2O_3)_2]'' + \text{Oxydans} \rightarrow 2\,Cu^{\cdot} + SO_4'' \text{ (oder } S_4O_6'') + \text{reduziertes Oxydans.}$$

$$Cu^{\cdot} + \text{Kakothelin} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + \text{violetter Farbkörper.}$$

Die Sprengung der koordinativen Bindung kommt danach durch Oxydation der Liganden zustande und die Reduktionswirkung auf das Kakothelin wird lediglich durch das Zentralatom bewirkt.

Diese Reaktionsfolge kann nicht statthaben, wenn die Oxydation des Komplexes nicht bei den Liganden, sondern bei dem Zentralatom einsetzt. Dies ist beispielsweise der Fall bei Verwendung von EisenIII-salz als Oxydationsmittel, das augenblicklich $Cu^{\cdot}$, dagegen S_2O_3'' erst sekundär durch Vermittlung des Cu-salzes rasch angreift. Beide Komponenten des Komplexes werden sehr schnell auch durch Permanganat, Vanadat, Chromat, Persulfat, Nitrit, CerIV-sulfat, Hydroperoxyd, Chlor und Brom oxydiert, weswegen diese Oxydationsmittel bei der schematisch dargestellten Reaktion unwirksam sind[1]. Unwirksam sind auch Chlorat, Nitrat und Stibiat, die den Komplex bei Zimmertemperatur merklich überhaupt nicht angreifen.

Vermittels der beschriebenen Reaktion läßt sich die kleinere Gruppe der hier wirksamen Oxydationsmittel selektiv von der größeren unwirksamen Gruppe unterscheiden.

IV. Einzelne Nachweise.

1. Nachweis von Thiosulfat.

Der unmittelbare Nachweis von Thiosulfat durch Violettfärbung von saurer Kakothelinlösung ist möglich, jedoch ist er zu wenig empfindlich und unspezifisch. Beide Nachteile entfallen, wenn man den Nachweis mittelbar gestaltet, so zwar, daß er über die Bildung des Thiosulfato-Cu(I)-Komplexes und dessen Zersetzung durch Formaldehyd führt. Man verfährt hierbei wie folgt:

Man fügt zu der neutralen, etwa 5 ml betragenden Thiosulfatlösung 1 ml 0,1 mol $CuSO_4$-Lösung und säuert mit 5 n Schwefelsäure bis zum doppelten Volumen an. Sodann fügt man 2 Tropfen 0,5%iger Kakothelinlösung und 2 bis 5 ml Formaldehyd (35 bis 40%ig) hinzu. Violettfärbung zeigt die Anwesenheit von noch 0,0001 g S_2O_3'' in 5 ml der ursprünglichen Lösung an, womit etwa die Grenzen der Nachweisempfindlichkeit gegeben sind.

[1] Man könnte einwenden, daß auch Jodat Cu(I)-salz rasch oxydiert. Dies gilt aber nur für salzsaure Lösungen, in denen freies Halogen wirksam ist. Eine schwefelsaure, unter Luftausschluß filtrierte Lösung von CuI-oxyd wird, wie Versuche gezeigt haben, von Jodat kaum angegriffen, wohl aber von EisenIII-salz oder von Permanganat.

Dieser Nachweis ist weitgehend selektiv für Thiosulfat. Verwechslungen mit anderen reduzierend wirkenden Stoffen können schon deswegen nicht vorkommen, weil die Violettfärbung erst auf Zusatz von Formaldehyd eintritt und dann für Thiosulfat charakteristisch ist.

Die Nachweisvorschrift gilt unverändert, wenn außer Thiosulfat schweflige Säure anwesend ist. Sind jedoch neben Thiosulfat andere auf Kakothelin reduzierend wirkende Stoffe vorhanden, wie Dithionit oder Hypophosphit (Schwermetall-Ionen wie $Ti^{\cdots}$ oder $Sn^{\cdot\cdot}$ kommen in einer Anionenflüssigkeit nicht in Frage), dann läßt man diese zuerst im alkalischen Medium bei Siedehitze mit überschüssigem Cu(II)-salz ausreagieren, filtriert, wobei Thiosulfat unverändert ins Filtrat geht, säuert mit 5 n Schwefelsäure an und führt sodann den Thiosulfatnachweis durch. Die genauere Nachweisvorschrift ist in diesem Fall folgende: Die sodaalkalische oder mäßig ätzalkalische Lösung der Anionen versetzt man mit 1 bis 2 ml 0,5 mol. $CuSO_4$-Lösung und erhitzt zum Sieden. Dabei muß die Farbe des Niederschlages blau bis grün bleiben, zum Beweis, daß Cu(II) im Überschuß vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, sondern ist der Niederschlag gelb bis rot, so gibt man noch $CuSO_4$-Lösung zu, wobei man auch für dauernde Alkalität der Lösung sorgt. Man filtriert dann, säuert das Filtrat mit 5 n Schwefelsäure an, fügt 1 ml 0,1 mol $CuSO_4$-Lösung zu und führt den Nachweis wie früher durch. Diese Vorschrift kann man auch benutzen, um Thiosulfat neben Schwefelwasserstoff nachzuweisen. In diesem Falle erhält man im alkalischen Medium Cu(II)-sulfid als Niederschlag, von dem man wie früher durch Filtration trennt.

Die Empfindlichkeit des Nachweises steigt auf das Doppelte (Nachweisbarkeit von noch 0,00005 g S_2O_3'' bei halb so großer Konzentration wie früher), wenn man wie folgt verfährt: Die neutrale Thiosulfatlösung versetzt man mit 5 bis 6 Tropfen 0,1 mol $CuSO_4$-Lösung, 2 Tropfen 0,5%iger Kakothelinlösung und 10 ml konzentrierter Ammoniumoxalatlösung, der man ein wenig Oxalsäure beigefügt hat. Man läßt einige Zeit stehen und beobachtet dann auf Violettfärbung. Diese Vorschrift ist im Hinblick auf das im Abschnitt III unter 1. Gesagte verständlich.

2. Nachweis von Kupfer.

Die neutrale oder nur ganz schwach saure Lösung des Kupfersalzes von etwa 5 ml Volumen versetzt man mit einigen Tropfen einer neutralen, 0,1 mol Lösung von EisenIII-chlorid und sodann tropfenweise mit einer n Thiosulfatlösung so lange, bis keine vorübergehende Violettfärbung mehr auftritt[1]. Dann fügt man ein Gemisch von 1 bis 2 ml Formaldehyd (35 bis 40%ig) und 2 Tropfen 5%iger Kakothelinlösung hinzu und säuert mit 5 n

[1] Ist viel Cu-salz vorhanden, dann tritt gar keine Violettfärbung auf. Man versetzt in diesem Fall mit Thiosulfat bis zur fast völligen Entfärbung der Lösung.

Schwefelsäure bis zum doppelten Volumen an. An der nun auftretenden Violettfärbung sind noch 10 γ Kupfer in 5 ml der ursprünglichen Lösung zu erkennen.

Dieser Nachweis des Kupfers ist empfindlicher als der mit Ammoniak und der mit Cyano-FerratII. Vor allem aber ist er in Gegenwart von Eisensalz anwendbar, das die Rolle des Indikators für die beendete Reduktion des Kupfersalzes durch das Thiosulfat spielt. Ist Eisen von vornherein zugegen, dann braucht natürlich keines mehr zugefügt zu werden. Man neutralisiert in diesem Fall die Probe mit Ammoniak bis zur bleibenden Bräunlichfärbung, ohne daß jedoch EisenIII-hydroxyd ausgeflockt wird. Das überschüssige Thiosulfat wird durch den Formaldehyd sofort abgebunden und kann darum für sich allein keine Reduktion des Kakothelins veranlassen.

Die Reaktion ist nicht so empfindlich, wie der katalytische Nachweis der Kupfers nach FR. L. HAHN[1], der auf der Beobachtung der Zeitdauer des Entfärbung einer EisenIII-rhodanidlösung durch Thiosulfat beruht. Der größeren Empfindlichkeit entspricht aber keine größere Sicherheit des katalytischen Nachweises. Die Entfärbungsdauer ist nämlich nicht nur von der Konzentration des Kupfersalzes, sondern auch von der der $H^{\cdot}$-Ionen und der verschiedener Anionen abhängig. Diese Verhältnisse werden in der Probe niemals die gleichen sein wie die in der notwendig anzusetzenden Vergleichslösung und darum gerade bei dem Nachweis geringer Kupfermengen einen nicht zu übersehenden, unsicheren Faktor bilden. In dem vorliegenden Nachweis fällt das Moment der Unsicherheit weg, da man ja nicht den zeitlichen Ablauf irgendeiner auch ohne Katalysator verlaufenden Reaktion zu beobachten hat.

3. Nachweis von Eisen.

Eisen kann wie folgt nachgewiesen werden:

Die neutrale oder nur schwach saure Eisensalzlösung von etwa 5 ml Volumen versetzt man mit 2 ml 0,1 mol $CuSO_4$-Lösung, 10 Tropfen 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung und 2 Tropfen 0,5%iger Kakothelinlösung. Nun streut man reichlich festes Natriumfluorid ein. Grau- oder Violettfärbung zeigt noch 10 γ Eisen an.

Der Nachweis ist viel weniger empfindlich wie der mit o-Phenanthrolin oder α, α′-Dipyridil und erreicht auch nicht die Empfindlichkeit der Rhodan-Eisen-Reaktion. Er wird aber nicht wie diese durch Kupfer beeinträchtigt, das auch in größerer Menge von vornherein zugegen sein kann. Auch die meisten anderen Schwermetall-Ionen stören den Nachweis nicht. Deswegen kann er immerhin bei der Abschätzung geringerer Eisenmengen einen gewissen Dienst leisten.

[1] HAHN, FR. L. u. G. LEIMBACH: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3070 (1922).

4. Nachweis von Formaldehyd.

Der Nachweis von Formaldehyd ist verhältnismäßig wenig empfindlich und ist abhängig von der Schwefelsäurekonzentration. Wird diese möglichst hoch gehalten, dann lassen sich noch 50 γ Formaldehyd in einem Tropfen der zu prüfenden Lösung nachweisen. Man verfährt wie folgt: Ein Gemisch von 5 ml 0,1 mol $CuSO_4$-Lösung und 5 ml Schwefelsäure (1 + 1) kühlt man ab und versetzt es mit 20 Tropfen 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung und 2 Tropfen 0,5%iger Kakothelinlösung. Hierzu bringt man tropfenweise die zu prüfende Lösung, worauf im positiven Fall eine erkennbare Farbänderung nach Grau oder Violett eintritt. Bei geringerer Acidität ist die Reaktion weit unempfindlicher. Andere Aldehyde, z. B. Acetaldehyd, geben diese Reaktion nicht.

5. Nachweis von Oxydationsmitteln, insbesondere von seleniger Säure.

Im Abschnitt III wurde bereits darauf hingewiesen, welche kleinere Gruppe von Oxydationsmitteln durch ihre Induktionswirkung auf das Reaktionsgemisch, bestehend aus der schwefelsauren Lösung des Thiosulfato-Cu(I)-Komplexes und Kakothelin erkannt werden kann. Es muß aber betont werden, daß nur geringe Mengen dieser Oxydationsmittel eine positive Reaktion, also Violettfärbung geben können, denn das violette Reduktionsprodukt wird durch mehr Oxydationsmittel wieder zu Kakothelin oxydiert. Praktisch wird man daher stets so verfahren, daß man die auf das betreffende Oxydationsmittel zu prüfende Probe tropfenweise oder doch in kleinen Anteilen zu dem erwähnten Reaktionsgemisch setzen wird.

Von den positiv reagierenden Oxydationsmitteln lassen sich die Halogensauerstoffsäuren zuvor durch Verkochen mit überschüssiger phosphoriger Säure oder mit Nitrit unter schließlichem Zusatz von Harnstoff unwirksam machen. Es verbleiben dann als positiv reagierende Stoffe nur selenige, tellurige und Arsensäure. Von diesen ist die Reaktion der selenigen Säure am empfindlichsten, da, wie früher erwähnt, tellurige und Arsensäure nur bei größerer Konzentration und Acidität merklich positiv reagieren. Vor allem wird darum selenige Säure durch ihre Induktionswirkung, die sich gemäß den Gleichungen

$$2\,[Cu_2(S_2O_3)_2]'' + SeO_3'' + 6\,H^{\cdot} = 4\,Cu^{\cdot} + S_4SeO_6'' + S_4O_6'' + 3\,H_2O$$

$$4\,Cu^{\cdot} + \text{Kakothelin} \rightarrow 4\,Cu^{\cdot\cdot} + \text{violetter Farbkörper}$$

abspielt, erkannt werden können[1].

Zum Nachweis der selenigen Säure verfährt man wie folgt: Zu einem Reaktionsgemisch aus 5 ml 0,1 mol $CuSO_4$-Lösung, 20 Tropfen 0,1 n Thio-

[1] Bei Fehlen von Kakothelin übernimmt die selenige Säure dessen Funktion als Akzeptor. Die Reaktion vollzieht sich dann nach der Gleichung: $2\,[Cu_2(S_2O_3)_2]'' + 2\,SeO_3'' + 12\,H^{\cdot} = 4\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,S_4SeO_6'' + 6\,H_2O$.

sulfatlösung, 5 ml 5 n Schwefelsäure und 2 Tropfen 0,5%iger Kakothelinlösung fügt man tropfenweise oder in kleineren Anteilen die auf selenige Säure zu prüfende Lösung, bis eine Farbänderung nach Grau oder Violett erfolgt. Man kann auf diese Weise nicht weniger als 0,0001 g SeO_2 in 5 ml der Probelösung erkennen.

Die Reaktion ist somit nicht allzu empfindlich, steht jedenfalls der mit ZinnII-chlorid weit nach, kann aber immerhin als Bestätigungsreaktion herangezogen werden.

Will man zum Nachweis in Gegenwart von telluriger Säure und Arsensäure ganz sicher gehen, dann wird man die konzentriert salzsaure Probelösung mit überschüssigem EisenII-chlorid bei Siedehitze reduzieren, wobei man Selen quantitativ als Element und frei von Tellur und Arsen erhält. Das abfiltrierte Selen oxydiert man sodann mit Salpetersäure zu seleniger Säure und führt deren Nachweis durch.

V. Verwendung von Methylenblau an Stelle von Kakothelin.

Methylenblau gibt analoge positive und negative Reaktionen mit dem Thiosulfato-Cu(I)-Komplex wie Kakothelin. Es sind dies alle Reaktionen, die in den Abschnitten II und III beschrieben sind. Man kann darum auch Methylenblau zu allen Nachweisen des Abschnittes IV an Stelle von Kakothelin heranziehen. Statt Violettfärbung tritt Entfärbung der Lösung ein und umgekehrt wird bei Oxydation der reduzierten Lösung zunächst wieder Methylenblau gebildet. Methylenblau ist aber empfindlich gegen einige Oxydantien[1], während Kakothelin, wenigstens in der Kälte, auch von starken Oxydationsmitteln nicht angegriffen wird.

Praktisch verwendbarer ist sicher ein Reagens, das bei positiver Reaktion von Farblos nach Farbig umschlägt, oder bei dem eine Umfärbung wie bei Kakothelin stattfindet. Beruht die Reaktion aber auf einer Entfärbung wie bei der Verwendung von Methylenblau, dann muß das Reagens in passend geringer Dosierung angewendet werden, um auch Spuren sicher nachweisen zu können. Immerhin ist Methylenblau so intensiv gefärbt, daß auch geringste Konzentrationen desselben deutlich nachzuweisen sind und es beim Nachweis von Stoffspuren im Reaktionseffekt dem Kakothelin nicht nachsteht, wenn man seine Dosierung äußerst gering wählt.

Waiblingen, am 1. Februar 1947.

---

[1] Die Oxydation kann mit dem gleichen Reagens je nach den Versuchsbedingungen verschieden verlaufen. In Gegenwart von ein wenig Halogenid tritt bei der Oxydation von Methylenweiß in schwefelsaurer Lösung mit Jodat oder Bromat ein Farbenwechsel von Farblos über Blau nach Grün und Braun auf, während bei Fehlen von Halogenid Methylenblau in der Kälte weder mit Jodat noch mit Bromat reagiert. In salzsaurer Lösung gibt Methylenblau mit Jodat zunächst ein violettes Zwischenprodukt.

Die photometrische Bestimmung des Eisens mit o-Phenanthrolin.

Von

Dr. B. Bencze.

Aus der Ungarischen Chemischen Reichsanstalt, Budapest.

(Eingegangen am 23. November 1944.)

Bei biologischen Eisenuntersuchungen liegen in der Regel derart kleine Eisenmengen vor, daß ihre genaue Bestimmung nur mit Hilfe einer der Farbreaktionen des Eisens durchgeführt werden kann. Für photometrische Untersuchungen sind die für das Eisen spezifischen und ihm gegenüber empfindlichen Farbreaktionen geeignet, die sich des weiteren auch den bekannten Gesetzen der Photometrie unterwerfen.

Um eine diesen Anforderungen entsprechende Reaktion ausfindig zu machen, wurden die *Rhodan-*, *Sulfosalicylsäure-*[1], *Salicylsäure-*[2,3], *α-α′-Dipyridyl-*[4] sowie *o-Phenanthrolin-*[5]-Farbreaktionen einer Prüfung unterzogen. α-α′-Dipyridyl, sowie o-Phenanthrolin bilden im Gegensatz zu den übrigen angeführten Reagenzien nur mit EisenII gefärbte Verbindungen, doch kann mit ihrer Hilfe nach vorangehender Reduktion auch EisenIII bestimmt werden.

Alle zu den Untersuchungen notwendigen Stammlösungen wurden aus EisenII-, bzw. EisenIII-Ammoniumsulfat (pro anal.) hergestellt. Die Hydrolyse dieses Salzes wurde durch Zusetzen von Salzsäure verhindert, deren Menge bei der Einstellung des Säuregehaltes im Reaktionsgemisch immer Berücksichtigung fand. Als Reagenzien dienten Ammoniumrhodanid in 20%iger, Sulfosalicylsäure in 10%iger wäßriger Lösung, Salicylsäure in 5%iger, α-α′-Dipyridyl und o-Phenanthrolin in 0,5%iger alkoholischer Lösung. Die Ausschaltung der Säurewirkung erfolgte durch Zusetzen einer 20%igen Ammoniumacetat-Lösung zum Reaktionsgemisch. Die Farbintensität der Lösungen wurde mit dem Pulfrich-Photometer bestimmt.

---

[1] Alten, F., H. Weiland u. E. Hille: Z. anorg. Chem. **215**, 81 (1933); vgl. diese Z. **105**, 448 (1936).

[2] Ssagaidatschni, A. u. M. Rawitsch: J. Russ. phys. chem. Ges. **58**, 1018 (1926). Vgl. diese Z. **73**, 365 (1928).

[3] Agnew, W. J.: vgl. diese Z. **76**, 465 (1929).

[4] Feigl F., P. Krumholz u. H. Hamburg: diese Z. **90**, 199 (1932).

[5] Heilmeyer, L. u. K. Plötner: Das Serumeisen und die Eisenmangelkrankheit (1937).

Die Empfindlichkeit der Reaktionen.

1. Versuch: Konzentration von EisenII bzw. EisenIII = 0,25 mg/50 ml. Säuregehalt (HCl) des Mediums nach Auffüllen = 0,001 n. Reagenzien: 2 ml Rhodanid- je 5 ml Sulfosalicylsäure- oder Salicylsäure- und je 1 ml α-α′-Dipyridyl-, bzw. o-Phenanthrolin-Lösung. Volumen der Reaktionsgemische = 50 ml.

Aus den Absorptionskurven der Abb. 29 geht hervor, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen o-Phenanthrolin das empfindlichste Eisenreagens ist, dem dann in fallender Reihe α-α′-Dipyridyl, Rhodanid und Sulfosalicylsäure folgen, während Salicylsäure das am wenigsten empfindliche Reagens darstellt. Aus der Abbildung kann zugleich festgestellt werden, daß bei Anwendung von Sulfosalicylsäure und Salicylsäure das Farbfilter S. 47 am geeignetsten erscheint, bei Anwendung der übrigen Reagenzien aber S. 50.

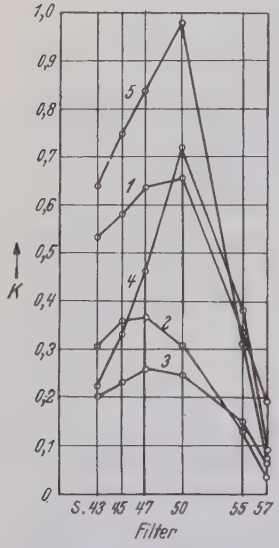


Abb 29.

Absorptionskurven:

1. EisenIII-rhodanid
2. EisenIII-sulfosalicylsäure
3. EisenIII-salicylsäure
4. EisenII-α-α′-Dipyridyl
5. EisenII-o-Phenanthrolin.

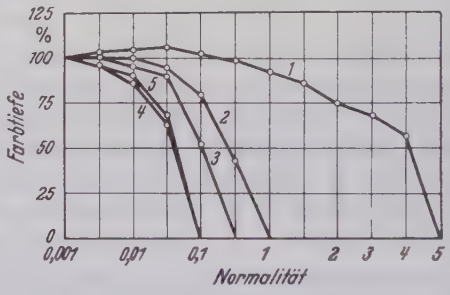


Abb. 30.

Säurekurven:

1. EisenIII-rhodanid.
2. EisenIII-sulfosalicylsäure
3. EisenIII-salicylsäure
4. Eisen-α-α′-Dipyridyl
5. EisenII-o-Phenanthrolin.

Der Einfluß des Säuregehaltes im Medium.

2. Versuch: Konzentration von EisenII bzw. EisenIII = 0,25 mg/50 ml. Nach dem Auffüllen betrug der Säuregehalt der verschiedenen Serien von Lösungen 0,001–5 n (auf Salzsäure bezogen). Reagenzien: je 2 ml Rhodanid-, Sulfosalicylsäure- oder Salicylsäure- und je 1 ml α-α′-Dipyridyl- bzw. o-Phenanthrolin-Lösung. Volumen der Reaktionsgemische = 50 ml. Die photometrische Bestimmung erfolgte nach ½stündigem Stehenlassen. Die Veränderungen in der Farbintensität sind in Abb. 30 in Prozenten der Farbintensität derjenigen Lösung ausgedrückt, welche in bezug auf die Säure am meisten verdünnt erscheint.

Der Einfluß des Säuregehaltes im Medium auf die Farbintensität ist am größten bei der α-α′-Dipyridyl- und o-Phenanthrolin-Reaktion. Diese Re-

agenzien können nämlich schon in einem 0,1 n sauren Medium keine Farbbildung mehr hervorrufen. Die Eisenreaktion mit Rhodanid verhält sich vollkommen abweichend, da bei ihr die Intensität der Farbbildung zu Beginn der Reaktion ansteigt, während sie bei Anwendung der übrigen Reagenzien mit dem Ansteigen des Säuregehaltes absinkt. Die Farbintensität erreicht bei der Rhodanid-Reaktion ihr Maximum in 0,05 n Lösungen, während sie in kräftigeren Lösungen ähnlich abnimmt, wie bei den übrigen Reaktionen.

Der Einfluß der Menge der angewendeten Reagenzien.

3. Versuch: Konzentration an EisenII oder EisenIII = 0,25 mg/50 ml. Säure-(HCl)-Gehalt des Mediums nach Auffüllen = 0,01 n. Volumen der Reaktionsgemische = 50 ml. Mit Ausnahme des Rhodanids wurden für jede Reaktion zwei Reihen von Lösungen hergestellt; in der einen dieser Reihen wurde die Säurewirkung durch Ammoniumacetat ausgeschaltet. Die Veränderungen in der Farbintensität sind in Abb. 31 dargestellt, bezogen auf die Farbintensität der die kleinste Menge Reagens enthaltenden Lösung.

Das Rhodanid verhält sich auch in diesem Falle ganz anders wie die übrigen Reagenzien, da die Farbintensität mit dem Ansteigen der verwendeten Menge schrittweise zunimmt. Im Gegensatz dazu kann bei den übrigen Reagenzien die maximale Färbung schon mit ganz geringen Mengen erzielt werden, während ein weiteres Steigern der Reagensmenge nicht mehr zu Veränderungen der Farbintensität führt.

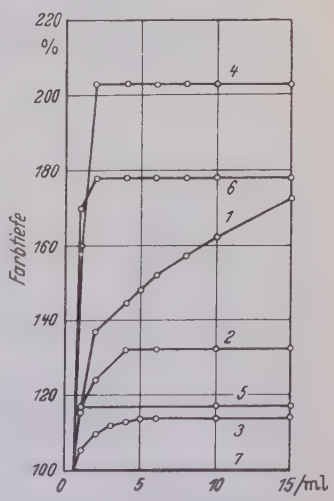


Abb. 31.

1. EisenIII-rhodanid
2. EisenIII-sulfosalicylsäure, gepuffert durch Ammoniumacetat
3. EisenIII-salicylsäure, gepuffert durch Ammoniumacetat
4. EisenII-α-α'-Dipyridyl, nicht gepuffert
5. EisenII-o-Phenanthrolin, gepuffert durch Ammoniumacetat
6. EisenII-o-Phenanthrolin, nicht gepuffert
7. EisenIII-sulfosalicylsäure, EisenIII-salicylsäure, nicht gepuffert, und EisenII-α-α'Dipyridyl, gepuffert durch Ammoniumacetat.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche geht hervor, daß die Säurewirkung sowie alle übrigen Einflüsse, die störend auf die Farbtiefe einwirken, durch Steigerung der Reagensmenge – mit Ausnahme des Rhodanids – nicht beseitigt werden können; in solchen Fällen kann der störende Einfluß nur durch die entsprechende Auswahl der angewendeten Pufferlösung entfernt werden. Im weiteren wurde deshalb untersucht, wie groß die Menge der

Pufferlösung – 20%ige Ammoniumacetat-Lösung – sein muß, damit die Säurewirkung mit ihrer Hilfe praktisch vollkommen ausgeschaltet werden kann. Als Ergebnis dieser Untersuchung geht aus den Kurven der Abb. 32 hervor, daß 10 ml Ammoniumacetat-Lösung diesen Anforderungen Genüge leisten, da ihre Pufferwirkung hinreichend erscheint, die Farbintensität bis zu einem 0,5 n Säuregehalt von der Säurewirkung unabhängig zu machen.

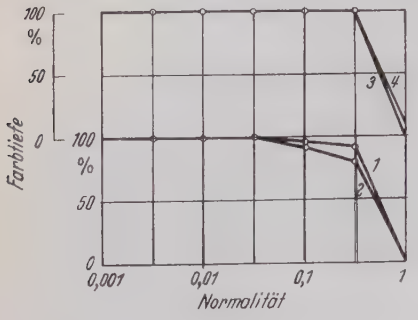


Abb. 32.

Säurekurven:

1. EisenIII-sulfosalicylsäure gepuffert
2. EisenIII-salicylsäure gepuffert
3. EisenII-α-α'-Dipyridyl gepuffert
4. Eisen-o-Phenanthrolin.

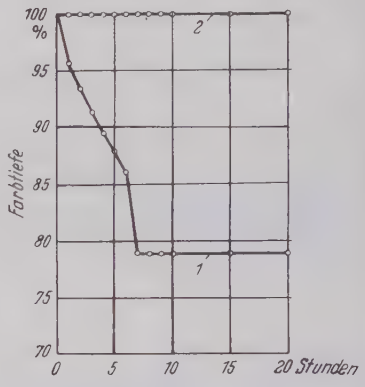


Abb. 33.

Abhängigkeit der Farbtiefe von der Zeit.

Zeitliche Veränderung der Farbintensität.

4. Versuch: Konzentration der EisenII- bzw. EisenIII-Lösung: 0,25 mg/50 ml. Von den Reagenzien wurde die zur Erreichung der maximalen Farbintensität notwendige Menge zugesetzt. Volumen der Reaktionsgemische = 50 ml. Der Zusatz der Reagenzien erfolgte zeitlich so, daß die Farbintensität der schon früher hergestellten Reaktionsgemische mit der Farbtiefe der unmittelbar vor dem Zusatz hergestellten Reaktionsmischung verglichen werden konnte. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in den Kurven der Abb. 33 dargestellt.

Unter den angewendeten Reagenzien verändert sich mit dem Verstreichen der Zeit die Farbintensität nur bei der Eisen-Reaktion mit Rhodanid, bei der sie im Anfang stark abnimmt, nach Ablauf von 7 Stunden aber ebenfalls beständig wird (Kurve 1). Bei den übrigen Reaktionen bleibt die Farbintensität innerhalb von 24 Stunden unverändert (Gerade 2).

Zusammenfassung.

Durch vergleichende Untersuchungen an den in Frage stehenden Reaktionen konnte folgendes festgestellt werden:

Die Eisen-Reaktion mit *Rhodanid* kann zu präzisen photometrischen Eisenbestimmungen nur unter Einhalten schwer durchführbarer und umständlicher Versuchsbedingungen benutzt werden, da die mit ihr erhaltene

Farbintensität von dem Säuregehalt des Mediums, der Menge des Reagenses und der Zeitdauer der Reaktion abhängt. Zur serienweisen Bestimmung des Eisengehaltes ist diese Reaktion überhaupt nicht geeignet.

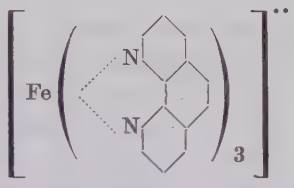
Die Reaktionen mit *Salicylsäure* und *Sulfosalicylsäure* sind unter den untersuchten Reaktionen die am wenigsten empfindlichen. Die Farbintensität ist bei ihnen von der Zeitdauer unabhängig. Mit der angegebenen Puffermenge kann die Säurewirkung nur bis zu 0,05 n Lösungen ausgeschaltet werden, was praktisch unzureichend erscheint.

Die Farbintensität der auf Einwirkung von *o-Phenanthrolin* und *α-α'-Dipyridyl* entstehenden Komplexe ist beständig. Die Wirkung der verwendeten Säure kann praktisch vollkommen ausgeschaltet und die maximale Farbintensität schon mit kleinen Reagensmengen erreicht werden.

Durch seine Empfindlichkeit fällt unter den untersuchten Reagenzien das *o-Phenanthrolin* besonders auf. Auf Grund dieser Eigenschaft und auf Grund des oben angeführten kann deshalb festgestellt werden, daß unter den untersuchten Eisenreaktionen die Reaktion mit o-Phenanthrolin zur präzisen photometrischen Bestimmung kleiner Eisenmengen am ehesten geeignet erscheint.

Die Eisenreaktion mit o-Phenanthrolin.

o-Phenanthrolin bildet mit EisenII ein rot gefärbtes komplexes Kation von folgender Struktur:



Der Komplex ist in acetatgepufferten Lösungen sehr beständig, durch Mineralsäure wird er zersetzt.

Abb. 34 (S. 184) zeigt, daß die Reaktion mit o-Phenanthrolin unter den oben angegebenen Bedingungen für Eisenmengen zwischen 1 und 250 γ dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt.

Nun wurde geprüft, inwieweit die bei biologischen Untersuchungen in Frage kommenden Begleitstoffe die Eisenbestimmung mit o-Phenanthrolin beeinflussen.

In erster Linie wurde Phosphorsäure berücksichtigt, da diese neben dem zu bestimmenden Eisen in der Regel in größerer oder kleinerer Menge anwesend zu sein pflegt. Da das o-Phenanthrolin nur mit EisenII rote Komplexverbindungen eingeht, muß EisenIII zuerst reduziert werden. Die Reduktion wird aber durch anwesende Phosphorsäure erschwert. Bei Anwendung von Natriumsulfit als reduzierender Substanz verzögert Phosphor-

säure, wie festgestellt werden konnte, den Ablauf der Reaktion derart, daß – besonders in Anwesenheit von größeren Phosphorsäuremengen – die Farbintensität erst nach längerer Zeit ihr Maximum erreicht. Infolge der kräftigen Einwirkung von gleichzeitig gegebenem Hydrochinon und Natriumsulfit läuft aber im Gegensatz dazu die Reaktion selbst bei Anwesenheit der 5000fachen Menge an Phosphorsäure in wenigen Minuten ab.

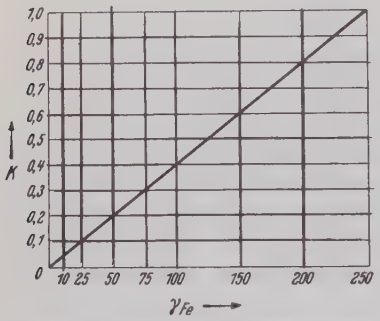


Abb. 34. Eichkurve zur photometrischen Fe-Bestimmung. (PULFRICH-Photometer. Filter S. 50. Reagens: o-Phenanthrolin).

In der Praxis kann die zu untersuchende Lösung neben Phosphorsäure in größeren Mengen auch Erdalkali, besonders Calcium, enthalten. In solchen Fällen ist es möglich, daß das In-Lösung-Halten des Calciumphosphats derartige Mengen von Mineralsäuren erfordert, daß diese die Pufferkapazität der zur Pufferung zugesetzten Lösung erschöpft. Wenn wir aber die zur Lösung der Erdalkalisalze der Phosphorsäure nötige Mineralsäure zum Teil durch Nichtmineralsäure ersetzen, so kann durch das Ausfallen von Metallphosphaten die Lösung opalescierend werden, was dann die Durchführung der Bestimmung verhindert. Zur Feststellung der günstigen Messungsverhältnisse wurden deshalb mit verschiedenen Mengen an EisenIII in Anwesenheit der 100-, 500-, 1000- und schließlich 2000fachen Menge Tricalciumphosphat – nach vorhergehendem 5–10 Minuten dauerndem Reduzieren – Untersuchungen durchgeführt; die dabei erhaltenen Extinktionen stimmten immer mit den an EisenII erhaltenen genau überein. Diese Ergebnisse bestätigen gleichzeitig die auch quantitativ richtige Auswahl der reduzierenden Substanzen. Aus den Versuchen konnte ferner entnommen werden, daß sich Opalescenz nur bei sehr großem Überschuß von Tricalciumphosphat (ungef. 50 mg/50 ml) einstellt. Lösungen mit derart hohem Calciumphosphat-Gehalt kommen aber in der Praxis wohl nie zur Untersuchung; sogar bei der Knochenanalyse können die Eisenbestimmungen bei bedeutend niedrigerem Calciumphosphat-Gehalt durchgeführt werden. Gleichzeitig wurden auch die störenden Einflüsse von NaCl, KCl, NH_4Cl, $MgCl_2$, KNO_3, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_2SO_4, sowie des primären und sekundären Natriumphosphats untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, daß diese Salze selbst in größerer als normaler Konzentration die Farbintensität nicht beeinflussen.

Ausführung der Eisenbestimmung.

Aus der mineralsauren Lösung der Asche der zu untersuchenden Substanz wird eine bestimmte Menge in einen Meßkolben von 50 ml eingebracht.

Dann werden 2 ml Hydrochinon- und 2 ml Sulfitlösung zugesetzt, sowie weiter 1 ml o-Phenanthrolin-Lösung. Man läßt einige Minuten stehen, fügt dem Reaktionsgemisch 10 ml 20%iger Ammoniumacetat-Lösung zu und füllt den Kolben mit dest. Wasser bis zur Marke auf. Die Extinktion wird bei Verwendung des Pulfrich-Photometers mit dem Farbfilter S. 50 bestimmt und aus ihr – sei es durch Berechnung, sei es auf graphischem Wege – die Fe-Konzentration festgestellt. Da das Reagens farblos ist, können die Messungen nicht nur mit einem absoluten Colorimeter durchgeführt werden, sondern auch mit einem gewöhnlichen. Bei Anwendung des Pulfrich-Photometers beträgt beim Einhalten der angegebenen Versuchsbedingungen die noch genau zu bestimmende Eisenmenge 1 γ. Die eingemessene zu untersuchende Flüssigkeit darf aber nur soviel Säure enthalten, daß der Säuregehalt des Reaktionsgemisches nach dem Auffüllen nicht größer ist als 0,5 n, da anderenfalls die vorgeschriebene Menge des Puffers die Wirkung der Säure nicht mehr auszuschalten vermag.

Erforderliche Lösungen.

1. EisenIII-Stammlösung soll auf 10 ml 0,1 mg Eisen enthalten. Man wägt 0,0863 g EisenIII-ammoniumsulfat (pro anal.) in einen Meßkolben von 1000 ml ein, setzt zur Verhinderung der Hydrolyse 10 ml n Salzsäure zu und füllt dann den Kolben mit dest. Wasser bis zur Marke auf.
2. 2,5%ige Hydrochinon-Lösung, die 10 ml konzentrierte Schwefelsäure in 1000 ml enthält.
3. 20%ige Sulfit-Lösung, herzustellen aus wasserfreiem Na_2SO_3.
4. 0,5%ige o-Phenanthrolin-Lösung in 96%igem Alkohol.
5. 20%ige Ammoniumacetat-Lösung.

Über eine vereinfachte Mikromethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen.

Von

Ion Irimescu und Barbu Popescu.

Aus dem Laboratorium für Allgemeine Chemie der Medizinischen Fakultät Bukarest.

(Eingegangen am 30. Mai 1947.)

Die zahlreichen Methoden, welche in den letzten Jahren über die Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs erschienen, hatten den Zweck, das Pregl'sche Verfahren zu vereinfachen und dadurch eine ganze Reihe von Fehlerquellen auszuschalten.

M. Boëtius[1] teilte in einer eingehenden Studie die wichtigsten Fehlerquellen der C-H-Bestimmung nach Pregl in folgende Gruppen ein: 1. Apparaturfehler, 2. ungenügende Reinheit der Reagenzien und Unzulänglichkeit der Hilfsstoffe und 3. unrichtige Handhabung der Apparatur. Diese drei Klassen von Fehlerquellen konnten von manchen Verfassern nur teilweise beseitigt werden, so daß eine sichere, einfache, von den erwähnten Fehlerquellen freie Methode der Mikro-C-H-Bestimmung ein unerfüllter Wunsch jedes Mikroanalytikers geblieben ist. In der vorliegenden Mitteilung wird über eine Methode berichtet, welche uns im Laufe der Jahre befriedigende Resultate ergeben hat. Als wesentliche Neuerungen unserer Methode sehen wir folgendes an:

1. Um zu einer Vereinfachung der Apparatur zu gelangen, verwenden wir statt des Gasometers, des Druckreglers von Pregl mit seinem Zubehör und der Mariotteschen Flasche eine Stahlflasche für Sauerstoff mit Reduziernadel und einen Stromgeschwindigkeitsmesser nach Friedrich.

2. Die Wägung der Kohlensäure- und der Wasserabsorptionsröhrchen nach Pregl wird mit Sauerstoff-Füllung durchgeführt.

3. Die beim Verbrennen N-haltiger Verbindungen entwickelten Stickoxyde werden durch ein besonderes Absorptionsmittel festgehalten. Dieses besteht aus hochaktivem Kieselgelpulver, das mit einer Schwefelsäure-Diphenylaminlösung durchtränkt ist. Das Absorptionsmittel wird in einem speziellen Rohr eingeführt. Die Verwendung von Bleisuperoxydschicht und Hohlgranate kommt demnach nicht mehr in Frage, was zu einer bedeutenden Vereinfachung der Apparatur führt. Das Festhalten der Stickoxyde stützt sich auf die gut bekannte Reaktion des Diphenylamins, das sich in schwefelsaurem Medium über das Diphenylbenzidin zum violettblauen chinoiden Imoniumsalz des Diphenylbenzidins oxydiert. Nach H. Riehm[2] ist die Reaktion um so empfindlicher und die Farbe um so mehr violett-blau und umso haltbarer, je mehr Schwefelsäure und je weniger Diphenylamin anwesend sind. Unser Absorptionsmittel ist so bereitet, daß alle quantitativen Bedingungen für das Festhalten der Stickoxyde erfüllt sind.

4. Das Verbrennen der Substanz vollzieht sich in einer Kupferoxyd-Bleioxyd-Kieselgur-Oxydationsschicht von 120 mm Länge.

Die Apparatur.

Die Apparatur (Abb. 35) setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen:

[1] Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nach der Methode von F. Pregl (Verlag Chemie, Berlin 1931).

[2] Diese Z. 81, 353 (1930).

1. Als Sauerstoffquelle verwenden wir entsprechend den Angaben von PREGL-ROTH[1] immer eine Stahlflasche von 3 Liter Inhalt mit einem Reduziernadelventil nach ROSSIGNOL. Der Sauerstoff erfordert keine besondere Reinigung, wenn er aus flüssiger Luft durch fraktionierte Destillation hergestellt ist. Trotzdem soll jede neu in Gebrauch genommene Flasche durch einen Blindversuch geprüft werden.

2. Für die Messung des Sauerstoffes, welcher die ganze Apparatur durchströmt, haben wir als einen der besten den Geschwindigkeitsstrommesser nach A. FRIEDRICH[2] gefunden. Er bietet den Vorteil, daß er, wenn er ein-

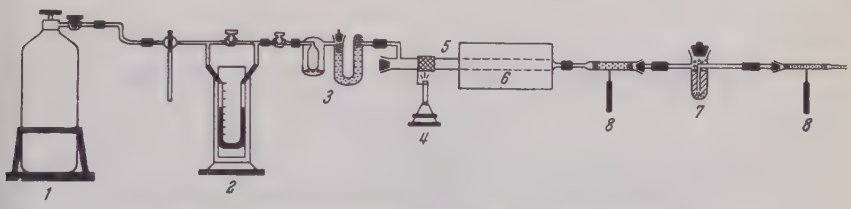


Abb. 35. Gesamt-Apparatur für die Mikro-C-H-Bestimmung:

1. Stahlflasche (3 l Inhalt) mit Reduziernadelventil nach ROSSIGNOL
2. Gasmesser nach FRIEDRICH
3. U-Rohr und Blasenzähler
4. Teclubrenner mit automatischer Verschiebung der Drahtnetzrolle
5. Verbrennungsrohr
6. Elektrischer Ofen (Heraeus)
7. Absorptionsrohr für Stickoxyde
8. Mikrostative.

mal geeicht ist, längere Zeit in Betrieb bleiben kann, ohne daß eine neue Einstellung erforderlich ist. Mittels dieses Apparates gelingt es sehr leicht, einen Sauerstoffstrom von genau definierter Geschwindigkeit in das Verbrennungsrohr zu leiten. Selbst für Anfänger gestattet der Apparat eine sichere und bequeme Feineinstellung des Sauerstoffstromes. Der Messer wird mittels eines imprägnierten Gummischlauches mit einem U-Rohr und einem Blasenzähler verbunden. In dem U-Rohr befinden sich Magnesiumperchlorat und Natronasbest MERCK p. a. und in dem Blasenzähler Schwefelsäure (D 1,84). Der Blasenzähler (siehe Abb. 35) ist mittels eines Gummischlauches mit einem Einweghahn verbunden, welcher den Zweck hat, einen Überdruck zu vermeiden, wenn das noch erwärmte Verbrennungsrohr geschlossen wird. Das U-Rohr wird weiter mit dem seitlichen Einleitungsrohr des Verbrennungsrohres in Verbindung gebracht.

3. Das Verbrennungsrohr (Abb. 36, S. 188) mit standardisierten Dimensionen besteht aus Supremaxglas der Firma SCHOTT & GEN., Jena. Das Rohr ist mit unserer neuen Füllung, in Gegenrichtung des Sauerstoffstromes, wie

[1] Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. S. 21 (Berlin: Springer-Verlag 1935).

[2] Mikrochem. **10**, 329 (1931).

folgt beschickt: Auf eine 5 mm lange Quarzwolleschicht folgt eine 20 mm lange Schicht von molekularem Silber zur Aufnahme der Schwefeloxyde und Halogene, hierauf wieder eine 5 mm lange Quarzwolleschicht. Eine 120 mm lange Schicht aus Kupferoxyd-Bleioxyd-Kieselgur in Hirsekorngröße hat sich als hochaktiver Katalysator für die Verbrennung aller organischen Verbindungen sehr gut bewährt. Die Oxydationsschicht ist durch eine 5 mm lange Quarzwolleschicht von einer zweiten 20 mm langen Molekularsilberschicht getrennt. Schließlich kommt eine Quarzwolleschicht von 10 mm Länge, welche die ganze Rohrfüllung befestigt und den regel-

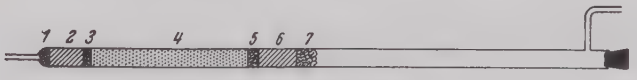


Abb. 36. Verbrennungsrohr

1, 3 und 5 Quarzwolleschicht (Länge je 5 mm)
2 und 6 Molekularsilberschicht (Länge je 20 mm)
4 Oxydationschicht (Kupferoxyd- Bleioxyd-Kieselgur) (Länge 120 mm)
7 Quarzwolleschicht (Länge 10—15 mm).

mäßigen Eintritt der Dämpfe in die katalytische Schicht während der Verbrennung der Substanz sichert. Unser Verbrennungsrohr hat den Vorteil, keinen Bremspropf mehr zu besitzen. Er erwies sich in unserer Apparatur als unnötig. Die ganze Rohrfüllung hat eine Länge von 185 mm. Da das Verbrennungsrohr keine Asbest- und keine Bleisuperoxydschicht mehr enthält, so spielt der sogenannte Hygroskopizitätfaktor der Rohrfüllung keine Rolle mehr. Das Verbrennungsrohr kann über Nacht geöffnet bleiben, ohne daß man eine Beeinflußung der Ergebnisse der Wasserstoff-Bestimmung bemerken kann. Mit der beschriebenen Rohrfüllung haben wir, wie man aus Tabelle 2 (S. 192) ersieht, organische Verbindungen verbrannt, welche außer C, H und O noch Halogene und Schwefel im Molekül enthalten. Die Ergebnisse weichen von den berechneten Werten um nicht mehr als $\pm$ 0,2% ab. Wir sehen diese Oxydationsschicht als Ideal an, weil sie folgenden Bedingungen entspricht:

a) Sie hat einen großen Oberflächenkontakt.

b) Sie oxydiert die Verbrennungsgase vollkommen zu CO_2 und H_2O.

c) Ihre katalytische Wirksamkeit bewährt sich lange Zeit bei der Betriebstemperatur von 750° C zufriedenstellend.

d) Sie greift die Innenseite der Glaswände des Verbrennungsrohres nicht an, was einen längeren Gebrauch der Apparatur gestattet.

Für die Herstellung der Kupferoxyd-Bleioxyd-Kieselgur-Mischung werden Kupfernitrat und Bleinitrat verwendet, die zum Unterschied von Kupferoxyd ohne Alkalispuren und andere Verunreinigungen im Handel sind. Daß alle käuflichen Kupferoxydsorten p. a. Alkaliverunreinigungen, ent-

halten, hat J. LINDNER[1] schon vor langer Zeit festgestellt. Die Verunreinigungen beeinflussen den Analysenwert für Kohlendioxyd. Das von LINDNER angegebene Verfahren zur Entfernung der Verunreinigungen lieferte uns oft unbefriedigende Resultate. Nach zahlreichen Versuchen

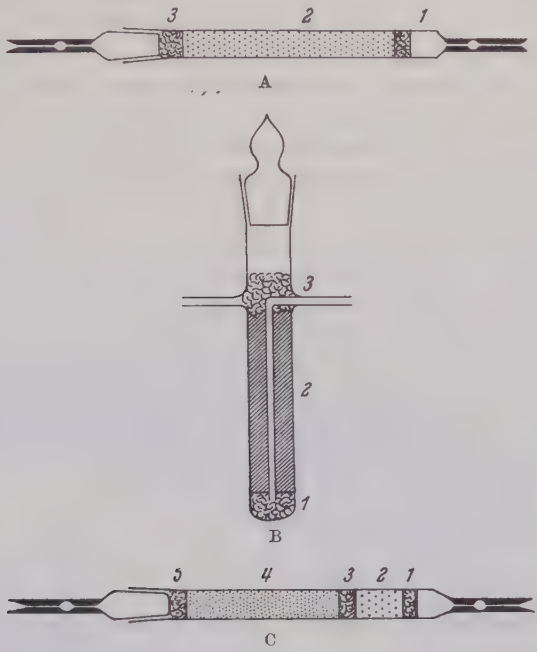


Abb. 37. Absorptionsröhrchen für Kohlendioxyd, Wasser und Stickoxyde (⅔ natürl. Größe).

A. Wasserröhrchen
1 und 3. 3 mm Quarzwolleschicht
2. Magnesiumperchlorat
B. Stickoxydröhrchen
1. Quarzwolle
2. Diphenylaminkieselpaste
3. Magnesiumperchlorat
C. Kohlendioxydröhrchen
1, 3 und 5. Je 3 mm Quarzwolleschicht
2. ⅓ Rohrlänge Magnesiumperchlorat
4. ⅔ Rohrlänge Natronasbest.

mit verschiedenen Stoffen fanden wir schließlich die beschriebene neue Oxydationsschicht, welche die zweite Klasse der Fehlerquellen nach BOËTIUS vollkommen beseitigt.

4. Die Heizung des Verbrennungsrohres wird mit einem elektrischen Ofen von W. C. HERAEUS bewerkstelligt. Die Verbrennung erfolgt nach B. FLASCHENTRÄGER[2] bei 750° C. Für die Regulierung der Heizung hat sich an

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2566, 2806 (1926).
[2] Mikrochem. **9**, 10 (1931).

Stelle eines gewöhnlichen Rheostaten der von der Firma Heraeus-Hanau angegebene elektrische Widerstandsregler bestens bewährt. Er gestattet eine genaue Einstellung der Temperatur.

5. Als Absorptionsröhrchen für Kohlendioxyd und Wasser haben wir immer mit bestem Erfolg die von Pregl angegebenen Modelle verwendet. Wir sind im Laufe der Jahre zu dem Schluß gekommen, daß trotz aller später vorgeschlagenen Modelle die von Pregl angegebenen die besten sind, wenn die ursprünglichen Anforderungen in bezug auf die Ausmaße und Längen, insbesondere auch in bezug auf das Lumen der Capillare genau eingehalten werden. Das Röhrchen, welches für die Aufnahme des Wassers dient, ist mit Anhydron (Magnesiumperchlorat), das Röhrchen für Kohlendioxyd mit Natronasbest gefüllt, wie dies Abb. 37 (S. 189) zeigt.

F. Vetter[1] gibt an, daß es möglich ist, das mit Sauerstoff gefüllte Pregl'sche Absorptionsröhrchen zu wägen, ohne daß eine feststellbare Sauerstoffmenge während des Wägevorganges aus dem Röhrchen diffundiert. Unsere in Tabelle 1 zusammengestellten Versuche bestätigen die Angabe Vetters und zeigen, daß der Sauerstoff in den ersten 30 Minuten, wenn die Röhren das richtige Capillarlumen haben, aus diesen in nur sehr kleinen Mengen entweicht. Die bei der Pregl'schen Methode vorgeschriebene Luftspülung ist demnach unnötig.

Tabelle 1.

Zeit in Minuten	H_2O-Röhrchen wiegt mg	Differenz in γ	CO_2-Röhrchen wiegt mg	Differenz in γ
5	45,590	–	145,070	–
10	45,590	–	145,070	–
15	45,596	+6	145,070	–
20	45,596	+6	145,072	+ 2
25	45,590	–	145,065	— 5
30	45,587	—3	145,055	—15

Um eine zuverlässige Wägung zu gewährleisten, schlagen wir vor, die Röhrchen nicht mehr mit feuchten Läppchen abzuwischen, sondern mit mäßig feuchtem Rehleder. Ferner soll man die Röhrchen 10 Min. lang neben der Waage im Waagezimmer stehen lassen und dann erst wägen. Die ganze Operation dauert ungefähr 20 Min.

6. Für die Bindung der Stickoxyde benutzt man das in Abb. 37 (S. 189) wiedergegebene Röhrchen, welches sich zu diesem Zweck sehr gut eignet. Es enthält eine Füllung von hochaktivem Kieselgel in Puderform, durchtränkt mit einer Schwefelsäure-Diphenylamin-Lösung. Dieses Röhrchen befindet sich hinter dem Wasserabsorptionsröhrchen und vor dem Kohlendioxydröhrchen und wird mit beiden mittels imprägnierten Gummischlauches verbunden.

[1] Mikrochem. **10**, 109 (1932); vgl. diese Z. **100**, 425 (1935).

Die Reagenzien.

1. Kupfernitrat und Bleinitrat p. a. Merck sowie reine Kieselgur dienen zur Herstellung der Oxydationsmischung.

2. Käufliche Kieselgur wird wie folgt gereinigt: Man kocht 50 g feingepulverte Kieselgur eine Stunde lang mit Salpetersäure (D 1,40), mischt dann mit der gleichen Menge destillierten Wassers, saugt durch einen Büchnertrichter gut ab und kocht von neuem eine Stunde lang mit der gleichen Menge Salzsäure (D 1,19). Nach sorgfältigem Waschen mit doppelt destilliertem Wasser wird abgesaugt und einige Stunden im Trockenschrank bei 110° C getrocknet. Schließlich wird bei 800° C im elektrischen Ofen eine Stunde gut geglüht.

3. Für die Herstellung der Kupfer-Bleioxyd-Kieselgur-Mischung geben wir folgende Vorschrift: Man löst in einer kleinen Porzellanschale 7 g Kupfernitrat in 10 ml doppelt destilliertem Wasser, versetzt die Lösung mit 3 g Bleinitrat und fügt unter Rühren soviel Kieselgur zu, daß ein Teig entsteht. Dieser wird auf Hirsekorngröße zerkleinert. Die Masse wird bei 110° C im Trockenschrank getrocknet, dann wieder in eine Lösung von 3 g Bleinitrat in 5 ml doppelt destilliertem Wasser gebracht und nach einer neuen Trocknung bei 110° C im elektrischen Ofen bei 800° C geglüht, bis keine Stickoxyde mehr entweichen. Nach dem Erkalten wird die Masse durch Sieben von dem entstandenen Staub befreit. Nun kann der Katalysator in das Verbrennungsrohr eingeführt werden.

4. Für die Bindung der Halogene und der Schwefeloxyde hat sich das Molekularsilber p. a. von Merck wegen seiner großen Oberfläche gut bewährt.

5. Magnesiumperchlorat (Anhydron) und Natronasbest Merck für „Mikroelementaranalyse" sind die besten Absorptionsmittel für Wasser und Kohlendioxyd. Sie wurden von uns im Laufe der Jahre mit Erfolg verwendet und wir halten die Einführung der beiden Absorptionsmittel für einen der größten Fortschritte der Mikro-C-H-Bestimmung.

6. Diphenylamin p. a., Riedel, Schwefelsäure (D 1,84) p. a., sowie hochaktives Kieselgel, Sorte A, regelmäßig geformt, der Firma Gebr. Hermann-Köln dienen zur Herstellung des Absorptionsmittels für Stickoxyde nach folgenden Angaben: Man löst 100 mg Diphenylamin in 10 ml einer verdünnten Schwefelsäure (4 ml H_2O + 6 ml H_2SO_4, D 1,84) unter gelindem Erwärmen. In die erhaltene Lösung wird unter gutem Rühren soviel Kieselgel in Puderform eingetragen, daß eine Masse entsteht, die sich in kleine Körnchen überführen läßt. Aus 10 ml Diphenylamin-Schwefelsäure entstehen so viele Körnchen, daß sie für zwei Füllungen unserer Stickoxydabsorptionsröhrchen reichen. Jede Füllung kann mit Sicherheit für mindestens 20 Analysen stickstoffhaltiger Verbindungen gebraucht werden. Die Zahl der Analysen hängt von der Größe der Einwage und von dem Prozentgehalt an Stickstoff ab.

Die Verbrennung.

Jede neue Apparatur muß zuerst im Sauerstoffstrom geprüft sein, bevor das Verbrennungsrohr zwei Stunden geglüht wird. Die Prüfung besteht in einer Blindprobe, welche genau wie eine Analyse durchgeführt wird. Am Ende der Blindprobe sollen die Absorptionsröhrchen keine größere Gewichtsdifferenz zeigen als 20 γ für die Kohlendioxyd- und 50 γ für die Wasserröhrchen. Da jede organische Verbindungsklasse auf besondere Art verbrennt, ist es unzweckmäßig, ein allgemeines Verfahren für alle Klassen anzugeben. C. Tiedcke[1] bemerkt, daß man die organischen Verbindungen in bezug auf die Art der Verbrennung in drei Gruppen einteilen kann: Die erste Gruppe umfaßt die Verbindungen, die im Platinschiffchen verbrennen, die zweite Gruppe die Verbindungen, welche aus dem Schiffchen herausschmelzen und sich etwa 1 cm vor diesem am Boden der Röhre ansammeln, und die dritte die Verbindungen, bei denen beide Erscheinungen auftreten. Wir haben im Laufe der Jahre dieselben drei Gruppen von Verbindungen beobachtet und halten die Einteilung für eine geeignete Grundlage zur Durchführung einer rationellen Verbrennung. C. Tiedcke macht für die Preglsche Methode den weiteren Vorschlag, die Einwage der Substanz nach ihrem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff abzustufen, und zwar soll man von Stoffen mit mehr als 75% C und 8% H 2–3 mg abwägen, von Stoffen mit mehr als 60% C und mehr als 5% H 3–4 mg und von Stoffen mit weniger als 50% C und 4% H 5–6 mg, um brauchbare Resultate zu bekommen. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, gilt diese „zweckmäßige Einwage" für unsere Methode nicht.

Tabelle 2.

Untersuchte Substanz in mg	Gefunden in mg		Gefunden		Berechnet		Abweichung von der Theorie	
	H_2O	CO_2	% H	% C	% H	% C	% H	% C
2,453 Benzoesäure	1,054	6,189	4,80	68,81	4,95	68,83	—0,15	—0,02
1,671 Benzoesäure	0,723	4,232	4,83	68,70	,,	,,	—0,12	—0,13
2,276 Pikrinsäure.....	0,309	2,601	1,53	31,17	1,32	31,45	—0,21	—0,28
3,604 Pikrinsäure.....	0,448	4,143	1,39	31,35	,,	,,	+0,07	—0,10
2,549 Phenolphthalein .	1,049	7,057	4,60	75,51	4,43	75,42	+0,17	+0,09
2,592 Phenolphthalein .	1,060	7,192	4,57	75,68	,,	,,	+0,14	+0,25
3,111 Tribromphenol...	0,204	2,455	0,73	21,52	0,91	21,78	—0,18	—0,26
2,652 Tribromphenol...	0,191	2,105	0,81	21,64	,,	,,	—0,10	—0,14
3,712 Para-dimethyl-ami-	2,466	9,905	7,43	72,75	7,43	72,45	0,00	+0,30
2,815 no-benzaldehyd	1,914	7,474	7,60	72,41	,,	,,	+0,17	—0,04
2,121 Tetrabromsulfon-	0,290	2,635	1,53	33,86	1,50	34,06	+0,03	—0,20
2,602 phthalein	0,400	3,247	1,72	34,14	,,	,,	+0,22	+0,08
3,124 Sulfanilsäure	1,411	3,972	5,02	34,65	5,30	34,44	+0,28	+0,21
1,922 Sulfanilsäure	0,890	2,448	5,19	34,74	,,	,,	+0,11	+0,30

[1] Mikrochem. **28**, 64 (1940).

Bei unserer Methode kommt es vielmehr hauptsächlich darauf an, die Verbrennung so zu leiten, daß die Verbrennungsprodukte genügend Zeit haben, um vollkommen in Kohlensäure und Wasser überzugehen. Die erforderliche Zeit hängt nach unserer Meinung erstens von der Kontaktoberfläche der Oxydationsschicht ab und zweitens von der Art der Verbrennung, das heißt von der Gaseintrittgeschwindigkeit und nicht von der Größe der Einwage. Wie man aus der Tabelle 2 entnehmen kann, gibt Tribromphenol, welches 21,78% C und 0,91% H enthält, brauchbare Resultate in einer Einwage von nur 2–3 mg und einer Dauer der Verbrennung von insgesamt nur 25 Min. Substanzen von der Art des Tribromphenols und teilweise auch Verbindungen der beiden anderen Gruppen werden nach unseren Versuchen zweckmäßig wie folgt verbrannt: Nach Einführung des Platinschiffchens in das Verbrennungsrohr bis 5 cm vor den elektrischen Ofen und nach Feineinstellung des Sauerstoffstromes mit dem Friedrich-Gasmesser auf eine Geschwindigkeit von 4 ml je Min. fängt man die erste Verbrennung an. Diese wird für die oben erwähnte Gruppe in 15 Min. durchgeführt, wobei man so verfährt, daß die Verbrennungsprodukte in kleiner Menge über die Kontaktoberfläche geleitet werden können. Um dies bequem zu erreichen, haben wir unseren Brenner, wie Abb. 38 zeigt, mit der Drahtnetzrolle starr verbunden. Die Rolle verschiebt sich also gleichzeitig mit der Flamme und gewährleistet dadurch eine regelmäßige Verbrennung der Substanz.

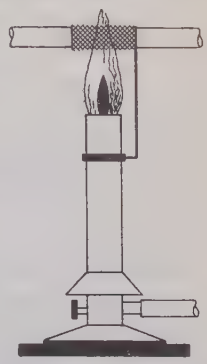


Abb. 38. Teclubrenner mit Vorrichtung zur automatischen Verschiebung der Drahtnetzrolle.

Die zweite Verbrennung dauert ungefähr noch 10 Min., wonach man die Absorptionsröhrchen noch 5 Min. am Apparat stehen lassen muß. Nachher werden die Röhrchen abgenommen, mit Rehleder abgewischt, dann 10 Min. lang neben der Waage im Waagezimmer stehen gelassen und schließlich gewogen. Einschließlich aller Wägungen dauert eine Analyse ungefähr 55–60 Min.

Refraktometrische Methoden für die Analyse von Lösungen.

Von

I.G.Murgulescu und E. Latiu.

(Eingegangen am 9. Dezember 1943.)

Die refraktometrischen Messungen haben zahlreiche Anwendungen in den verschiedensten Gebieten der technischen Analyse gefunden. Eine umfassende Darlegung des Gegenstandes ist unter anderem in dem bekannten

Werk von F. Löwe[1] zu finden. Bei der Beschreibung unserer Untersuchungen können wir uns daher auf eine kurze Erwähnung der zur Analyse der Elektrolytlösungen verwendeten refraktometrischen Prinzipien beschränken.

Die refraktometrische Analyse der Elektrolytlösungen ist entweder als physiko-chemische Titrationsmethode oder als direkte physikalische Methode ausgearbeitet worden. Die refraktometrische Titration wurde von E. Berl und L. Ranis[2] in einer interferometrischen Ausführung angegeben. Diese Methode ist auf Neutralisations- und Redoxreaktionen, die ohne Abscheidung von Niederschlägen verlaufen, beschränkt. Eine besondere Beachtung wurde aber der direkten Methode geschenkt, die, auf der unmittelbaren Abhängigkeit des Brechungsindex von der Elektrolytkonzentration der Lösungen fußend, einer allgemeinen Anwendung fähig ist. Um eine derartige Methode analytisch verwerten zu können, muß zuerst die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex mit einer bestimmten Genauigkeit auf irgendeinem theoretischen oder empirischen Wege festgestellt werden. Ist dies erreicht, so genügt zu jeder Konzentrationsbestimmung einer reinen Elektrolytlösung nur eine Refraktionsmessung. Da von einer theoretischen, den Brechungsindex als Konzentrationsfunktion ausdrückenden Beziehung nicht die Rede sein kann, bleibt nichts anderes übrig, als für jeden praktisch vorkommenden Fall diese Beziehung entweder formelmäßig oder, noch einfacher, tabellarisch auf Grund eines besonderen Studiums empirisch festzustellen. Der letztere Weg wurde besonders von B. Wagner[3] und seinen Mitarbeitern eingeschlagen. Unter Verwendung des Eintauchrefraktometers von Zeiss wurden ausführliche Tabellen[4] entworfen, aus denen man den Zusammenhang zwischen Refraktion und Konzentration für zahlreiche Stoffe ablesen kann. Neuerlich haben P. Csokán[5] sowie P. Csokán und Katharine Tóth[6] diese Tabellen mit Angaben für die Nickel- und KobaltII-salzlösungen ergänzt.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in dem großen Aufwand an experimenteller Arbeit, die zur Aufstellung der oben erwähnten Tabellen unentbehrlich ist. Es wurde darum schon früher versucht, die refraktometrische Untersuchung der Elektrolytlösungen derart zu gestalten, daß dieser Mangel umgangen werden kann. Es ist zweckmäßig, die lineare Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex heranzuziehen, wenn auch diese

[1] Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners, 4. Aufl., S. 146 (1943).

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 92 (1928); vgl. diese Z. **82**, 452 (1930).

[3] Wagner, B.: Dissertation, Jena 1903. – Matthes, H. u. B. Wagner: Arch. Pharm. **241**, 241 (1903). – Wagner, B., A. Rinck u. F. Schultze: Chem. Ztg. **30**, 1181 (1906). – Matthes, H.: diese Z. **43**, 73 (1904); Chem. Ztg. **30**, 101 (1906). – Wagner, B. u. F. Schultze: diese Z. **46**, 508 (1907). – Wagner, B.: Chem. Ztg. **44**, 681 (1920).

[4] Wagner, B. u. S. Rothenfusser: Tabellen zum Eintauchrefraktometer, 2. Aufl. (1928).

[5] Diese Z. **121**, 29 (1941).

[6] Diese Z. **122**, 279 (1941).

einfache Regelmäßigkeit nur unter gewissen Konzentrationsgrenzen eine den analytischen Anforderungen genügende Gültigkeit beanspruchen kann.

Von diesem lineären Zusammenhang zwischen dem Brechungsexponenten und der prozentualen Konzentration ausgehend, hat M. DE CRINIS[1], unter Verwendung eines Refraktometers von PULFRICH, eine Methode angegeben, die für die Konzentrationsbestimmung jeder Lösung eines einzelnen Elektrolyten nur zwei Brechungsmessungen verlangt. Dieselben werden an Hand einer Formel verwertet, die sich auf folgende Weise ableiten läßt: Bezeichnen wir mit n_x den Brechungsexponenten der zu analysierenden Lösung, deren Gehalt p_x Gewichtsprozente beträgt, so gilt die Beziehung:

$$n_x = n_0 + k_p p_x , \tag{1}$$

in der n_0 den Brechungsexponenten des Lösungsmittels und k_p eine Konstante darstellt. Ziehen wir noch eine Hilfslösung desselben Salzes, aber von der bekannten prozentualen Konzentration p_a heran, so gilt gleichfalls:

$$n_a = n_0 + k_p p_a , \tag{1'}$$

wobei n_a den entsprechenden Brechungsexponenten bedeutet. Die Gleichungen (1) und (1') gestatten, die Konstante k_p zu eliminieren und lassen sich nach p_x auflösen, indem man zuerst die Differenzen $n_x - n_0$ und $n_a - n_0$ bildet und dann zu dem Quotienten $\frac{n_x - n_0}{n_a - n_0}$ übergeht; man erhält also:

$$p_x = p_a \frac{n_x - n_0}{n_a - n_0}. \tag{2}$$

Da der Brechungsexponent n des Lösungsmittels ein für allemal gemessen wird, macht die Anwendung dieser Beziehung nur die Messungen der Brechungsexponenten n_x und n_a notwendig. Wählt man als Vergleichslösung eine einprozentige Lösung ($p_a = 1$), so vereinfacht sich (2) zu (2'):

$$p_x = \frac{n_x - n_0}{n_1 - n_0} \tag{2'}$$

eine Formel, die von DE CRINIS tatsächlich verwendet wurde.

Später konnte J. BEČKA[2] zeigen, daß die lineare Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex nur für mäßige Konzentrationen gilt. Im übrigen ist sie nicht auf wäßrige Lösungen beschränkt, sondern kann auch bei alkoholischen und ätherischen Lösungen Verwendung finden.

Sieht man sich die Beziehungen (2) und (2') näher an, so bemerkt man, daß sie nur Brechungsdifferenzen enthalten. Dieser Umstand bietet die Möglichkeit, die refraktometrische Konzentrationsbestimmung als Diffe-

[1] Z. physiol. Chem. **110**, 254 (1920); vgl. diese Z. **73**, 33 (1928).
[2] Z. physiol. Chem. **121**, 288 (1922); vgl. diese Z. **78**, 444 (1929).

rentialmethode auszuführen. Neben dem Interferometer kann zu diesem Zweck auch das Refraktometer von Pulfrich, und zwar in der Neukonstruktion dienen. Diese ist bekanntlich mit einer für Differentialablesungen geeigneten Trommel versehen, die eine Winkeldifferenz von etwa $^1/_{10}$ Min. abzuschätzen gestattet. Die Brechungsdifferenz kann auf diese Weise bis auf $1 \cdot 10^{-5}$ genau bestimmt werden, eine Genauigkeit, die durch direkte Messungen nicht zu erreichen ist.

Bei unseren Versuchen haben wir uns ebenfalls eines Refraktometers von Pulfrich (Neukonstruktion) in der Differentialausführung bedient. Die Durchführung einer Differentialmessung mit diesem Apparat ist in dem ausgezeichneten Werk von W. A. Roth und F. Eisenlohr[1], auf das hier nur verwiesen sei, näher beschrieben. Wird, wie es zweckmäßig ist, ein Prisma mit doppeltem Trog benutzt, so sind die Differenzen $n_x - n_0$ und $n_a - n_0$ den entsprechenden an der Trommel abgelesenen Differenzen proportional, und zwar gilt:

$$n_x - n_0 = (\tau_0 - \tau_x)\Delta n_x$$
$$n_a - n_0 = (\tau_0 - \tau_a)\Delta n_a.$$

Hierbei bedeuten τ_x, τ_a und τ_0 die, nach der Feststellung des Fernrohres, an der Trommel gemachten und in Minuten ausgedrückten Ablesungen und Δn die aus der Tabelle des Refraktometers zu entnehmenden Änderungen des Brechungsindex je Min. Die Formeln (2) und (2′) werden also folgendermaßen umgeformt:

$$p_x = p_a \frac{\tau_0 - \tau_x}{\tau_0 - \tau_a} \cdot \frac{\Delta n_x}{\Delta n_a}$$

$$p_x = \frac{\tau_0 - \tau_x}{\tau_0 - \tau_1} \cdot \frac{\Delta n_x}{\Delta n_1}.$$

Übersteigen die Differenzen $\tau_0 - \tau_x$ und $\tau_0 - \tau_a$ bzw. $\tau_0 - \tau_1$ nicht 20 bis 30 Min., so sind die Änderungen Δn einander gleich und die vorstehenden Beziehungen vereinfachen sich zu den folgenden:

$$p_x = p_a \frac{\tau_0 - \tau_x}{\tau_0 - \tau_a}; \tag{3}$$

$$p_x = \frac{\tau_0 - \tau_x}{\tau_0 - \tau_1}. \tag{3′}$$

Als erste Aufgabe haben wir die Linearität des Zusammenhanges zwischen dem Brechungsexponenten und der prozentualen Konzentration der wäßri-

[1] Refraktometrisches Hilfsbuch, S. 49 (1911).

gen KCl-Lösungen nachgeprüft. Wir schreiben dazu die Gleichung (2) in der Form:

$$\frac{n - n_0}{p} = k_p,$$

führen dann die an der Trommel abgelesenen Differenzen $\tau_0 - \tau$ ein und erhalten:

$$\frac{\tau_0 - \tau}{p} \Delta n = k_p.$$

Die Gültigkeit von (1) fordert also die Konstanz von k_p.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die Konzentrationen in Gewichtsprozenten, in den folgenden Spalten die Differenzen $\tau_0 - \tau$, die mittleren Änderungen je Minute Δn und zuletzt die daraus berechneten Konstanten k_p angegeben. Zur Herstellung sämtlicher in dieser Arbeit verwendeten Lösungen haben wir uns eines Präparates von KAHLBAUM, zur Analyse, und gewöhnlichen destillierten Wassers bedient. Die Messungen sind bei 18° C in dem monochromatischen Heliumlicht von der Wellenlänge $\lambda = 5875{,}63$ Å ausgeführt worden. Um die Temperatur zu regulieren, wurde durch den Apparat Wasser aus einem Thermostaten geleitet, in dem die Temperatur mit einem Thermoregulator nach N. SĂLĂGEANU[1] bis auf 0,02° C konstant gehalten war.

Tabelle 1.

$T = 18°$ C. $\lambda = 5875{,}63$ Å.

p	$\tau - \tau_0$ Min.	Δn	k_p
19,794	327,2	$8{,}35 \cdot 10^{-5}$	0,001380
11,991	202,2	8,15 ,,	0,001374
6,4570	111,1	8,00 ,,	0,001377
2,2385	39,2	7,85 ,,	0,001375
1,1610	20,4	7,81 ,,	0,001372
0,5217	9,3	7,80 ,,	0,001390
0,1843	3,2	,, ,,	0,001354

Wie aus den in der vorliegenden Tabelle angeführten Ergebnissen hervorgeht, ist die Linearität des Brechungsexponenten bis auf die konzentriertesten Lösungen gut bestätigt. Bei anderen Elektrolyten können aber wohl infolge der Ionendeformationen und Hydratationserscheinungen Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit auftreten. Wo diese Abweichungen einsetzen, hängt freilich von der Natur des gelösten Elektrolyten ab.

In zahlreichen analytischen Aufgaben ist nun der Gehalt der Lösungen nicht wie oben als Gewichts-, sondern als Volumkonzentration, und zwar

[1] Bl. Soc. roum. Phys. 38, Nr. 70, S. 103 (1937).

in Grammen/100 ml oder in Mol/1000 ml Lösung auszudrücken. Deshalb möchten wir in dieser Arbeit die direkte refraktometrische Methodik durch unsere für diesen Fall gewonnenen Erkenntnisse ergänzen.

Wir werden in dieser Absicht vorerst die Frage zu beantworten versuchen, inwieweit eine der Gleichung (1) ähnliche Beziehung gilt, wenn die Konzentration in Mol/Liter angegeben wird. Wird dieselbe mit c bezeichnet, so verlangt die Linearität eine Gleichung von der Form:

$$n = n_0 + k_c c. \tag{1''}$$

Die Nachprüfung der Richtigkeit dieser Beziehung ist wiederum durch Differentialmessungen an KCl-Lösungen unternommen worden. Es kommt im Grunde genommen auf die Bestätigung der folgenden Formel an:

$$\frac{n - n_0}{c} = \frac{\tau_0 - \tau}{c} \Delta n = k_c,$$

in der den vorhandenen Größen die übliche Bedeutung zukommt und k_c eine Konstante darstellt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der ohne weiteres verständlichen Tabelle 2 wiedergegeben. Man sieht, daß der lineare Zusammenhang zwischen n und c nur für Konzentrationen gilt, die unterhalb 0,2 m liegen.

Tabelle 2.

$T = 18°$ C. $\lambda = 5875{,}63$ Å.

c Mol/Liter	$\tau_0 - \tau$ Min.	Δn	k_c
2,5000	278,8	$8{,}27 \cdot 10^{-5}$	0,009223
1,0000	121,4	8,00 ,,	0,009712
0,5000	63,4	7,90 ,,	0,010017
0,2000	25,9	7,83 ,,	0,010140
0,1000	13,0	7,80 ,,	0,010140
0,0500	6,5	,, ,,	0,010140
0,0200	2,6	,, ,,	0,010140
0,0100	1,3	,, ,,	0,010140

Die Anwendung einer der Beziehung (2) ähnlichen Formel:

$$c_x = c_a \frac{n_x - n_0}{n_a - n_0},$$

in der c_a die molare Konzentration der bekannten Hilfslösung bedeutet, bleibt dem kleinen Konzentrationsbereich, in dem ihre Gültigkeit herrscht, vorbehalten. Da unter diesen Umständen Δn konstant bleibt, kann man wie oben setzen:

$$c_x = c_a \frac{\tau_0 - \tau_x}{\tau_0 - \tau_a}. \tag{4}$$

Diese Formel enthält außer der Konzentration der Hilfslösung nur noch die zwei Trommelablesungen $\tau_0 - \tau_x$ und $\tau_0 - \tau_a$.

Daß bei der Anwendung von (4) sich auch die Hilfslösung in dem Gültigkeitsbereich von (1) befinden muß, ist selbstverständlich. Ist man aber im Besitze einer konzentrierteren Hilfslösung ($c_a > 0{,}2$ molar), so kann auch diese mit Erfolg verwendet werden, wenn die Brechungsmessungen nach einem Verfahren verwertet werden, dessen Prinzip im folgenden abgeleitet sei.

Da die zu untersuchende Lösung in dem Gültigkeitsbereich von (1″) liegt, kann man setzen:

$$n_x = n_0 + k_c x. \tag{1″}$$

Nun wird ein genau gemessenes Volumen V_x derselben Lösung mit einem ebenfalls gemessenen Volumen v_a der Hilfslösung von der Konzentration C_a gemischt, und zwar derart, daß die Konzentration der entstandenen Lösung nicht die Gültigkeitsgrenze der Linearität überschreitet. Unter der Annahme der Volumenadditivität wird die Konzentration c_a der so hergestellten Lösung:

$$c_a = \frac{V_x c_x + v_a C_a}{V_x + v_a}.$$

Der Brechungsindex n_a derselben wird folglich:

$$n_a = n_0 + k_c \frac{V_x c_x + v_a C_a}{V_x + v_a}. \tag{1‴}$$

Man eliminiert zuerst die Konstante k_c, indem man die Differenzen $n_x - n_0$ und $n_a - n_0$ und den Quotienten $\frac{n_x - n_0}{n_a - n_0}$ bildet; es ergibt sich auf diese Weise:

$$\frac{n_x - n_0}{n_a - n_0} = \frac{C_x (V_x + v_a)}{V_a c_x + v_a C_a}.$$

Nun löst man nach c_x auf und erhält schließlich:

$$c_x = C_a \frac{v_a (n_x - n_0)}{(V_x + v_a)(n_a - n_0) - V_x (n_x - n_0)}. \tag{5}$$

Da auch in dieser Formel nur Brechungsdifferenzen vorkommen, kann man das Verfahren wiederum als Differentialmethode verwenden. Werden nämlich die kleinen Volumina v_a so gewählt, daß die an der Trommel abgelesenen Winkeldifferenzen nicht mehr als 30–40 Min. betragen, so bleibt Δn konstant und die Formel (5) geht in die folgende über:

$$c_x = C_a \frac{v_a (\tau_0 - \tau_x)}{(V_x + v_a)(\tau_0 - \tau_a) - V_x (\tau_0 - \tau_x)}, \tag{5′}$$

die bei unseren Versuchen Verwendung fand. Da man sowohl im Nenner als auch im Zähler lineare und homogene Volumfunktionen vor sich hat, können die Volumina V_x und v_a ebensogut in Kubikzentimetern wie in Litern ausgedrückt werden.

Die nach diesem Prinzip erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 3 wiedergegeben. Den in den verschiedenen Spalten enthaltenen Größen kommen die oben festgestellten Bedeutungen zu. Als Hilfslösung wurde eine molare KCl-Lösung benutzt. Die Lösungsmengen sowohl der zu untersuchenden als auch der Hilfslösung sind mit einer in hundertstel Kubikzentimeter eingeteilten Mikrobürette gemessen.

Tabelle 3.

$T = 18°\,C$; $\lambda = 5875{,}63$ Å. $V = 1{,}00$ ml; $C_a = 1{,}0000$ m.

v_a (ml)	$\tau_0 - \tau_a$ (Min.)	c_x	v_a (ml)	$\tau_0 - \tau_a$ (Min.)	c_x
	$\tau_0 - \tau_x = 13',0$			$\tau_0 - \tau_x = 2',6$	
0,10	23,6	0,10030	0,10	14,1	0,02014
0,20	32,4	0,10045	0,20	23,8	0,02003
0,30	40,0	0,10000	0,30	32,0	0,02000
	Mittelwert:	0,10025		Mittelwert:	0,02006
	Sollwert:	0,10000		Sollwert:	0,02000
	$\tau_0 - \tau_x = 6',5$			$\tau_0 - \tau_x = 1',3$	
0,10	17,7	0,05012	0,10	13,1	0,009916
0,20	27,0	0,05013	0,20	22,6	0,01007
0,30	35,0	0,05000	0,30	30,7	0,01010
	Mittelwert:	0,05010		Mittelwert:	0,01003
	Sollwert:	0,05000		Sollwert:	0,01000

Da bei kleineren Konzentrationen die Differenzen $\tau_0 - \tau_x$ mit beträchtlichen prozentualen Fehlern behaftet sind, kann die Methode höchstens bis 0,01 m mit einiger Genauigkeit angewandt werden. Das Kleinwerden der Differenzen $\tau_0 - \tau_x$ mit dem Absinken der Konzentration der zu untersuchenden Lösungen erfordert unterhalb dieser Grenze eine interferometrische Ausführung.

Wie aus der Tabelle 3 hervorgeht, kann man die Ergebnisse mit Rücksicht darauf, daß sie nach einer direkten Methode erhalten sind, als zufriedenstellend betrachten.

Nun gehen wir zur Besprechung des Bereiches der hohen Konzentrationen über, in dem die oben angenommene Linearität zwischen n und o nicht mehr gilt. Das in diesem Falle angewendete Verfahren möchten wir an Hand der Abb. 39 ableiten, die den genannten Zusammenhang, gemäß den Angaben der Tabelle 1, im allgemeinen darstellt. Da die Abweichungen von der Linearität nicht sehr groß sind, kann man in einem kleinen, die

Konzentration der zu untersuchenden Lösungen umfassenden Konzentrationsbereich die lineare Konzentrationsabhängigkeit von n als genügend erfüllt ansehen. Graphisch ist dieses Verhalten besonders anschaulich: Liegen die Konzentrationen c_1 und c_2 ganz in der Nähe von c_x, so liegen angenähert die entsprechenden Punkte P_1, P_2 und P auf einer Geraden. Sind die zugehörigen Brechungsexponenten n_1, n_2 und n_x, so kann man nacheinander setzen:

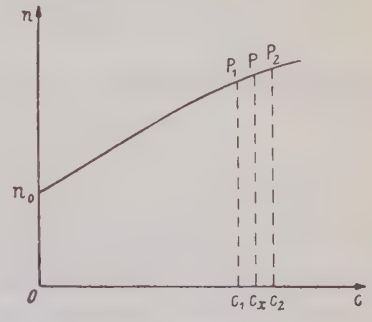


Abb. 39.

$$n_x - n_1 = k_c(c_x - c_1)$$
$$n_2 - n_x = k_c(c_2 - c_x).$$

Es wird wiederum k_c eliminiert und nach c_x aufgelöst; man erhält dann:

$$c_x = c_1\frac{n_2 - n_x}{n_2 - n_1} + c_2\frac{n_x - n_1}{n_2 - n_1} \tag{6}$$

Um nun die den gestellten Forderungen genügenden Lösungen von den Konzentrationen c_1 und c_2 herzustellen, bedienen wir uns des Lösungsmittels und einer bekannten Hilfslösung $C_a(C_a > c_x)$, womit die folgenden Operationen ausgeführt werden.

Es wird zuerst ein Volumen V_x der zu untersuchenden Lösung mit einem kleinen Volumen v_s vom Lösungsmittel (in diesem Falle Wasser) versetzt. Tritt keine Volumveränderung auf, was wir näherungsweise annehmen möchten, so ist die Konzentration c_1 der entstehenden Lösung:

$$c_1 = \frac{V_x c_x}{V_x + v_s}.$$

Dann wird dasselbe Volumen V_x der unbekannten Lösung mit einem kleinen Volumen v_a der Hilfslösung gemischt. Unter derselben vereinfachenden Annahme wie oben errechnet sich die Konzentration c_2 der erhaltenen Lösung zu:

$$c_2 = \frac{V_x c_x + v_a C_a}{V_x + v_a}.$$

Nun führen wir die Werte von C_1 und c_2 in (6) ein und leiten aus dem erhaltenen Ausdruck den Wert von c_x ab; es ergibt sich:

$$c_x = C_a\frac{\dfrac{v_a}{V_x + v_a}\cdot\dfrac{n_x - n_1}{n_2 - n_1}}{1 - \left(\dfrac{V_x}{V_x + v_a}\cdot\dfrac{n_x - n_1}{n_2 - n_1} + \dfrac{V_x}{V_x + v_s}\cdot\dfrac{n_2 - n_x}{n_2 - n_1}\right)}. \tag{7}$$

Wenn auch der Anwendung dieser Formel nichts Prinzipielles entgegensteht, möchten wir trotzdem zu einem einfacheren Ausdruck übergehen. Wir machen dazu die Volumina v_a und v_s einander gleich, indem man setzt:

$$v_a = v_s = v.$$

Die Formel (7) geht dann in (8) über:

$$c_x = C_a \frac{n_x - n_1}{n_2 - n_1}, \tag{8}$$

die sich durch ihre besondere Einfachheit auszeichnet. Ferner werden die Wasser- und Hilfslösungsmengen so gewählt, daß die Trommelablesungen 30–40 Min. nicht übersteigen, wenn, wegen der Konstanz von Δn, die Gleichung (8) folgende Form annimmt:

$$c_x = C_a \frac{\tau_1 - \tau_x}{\tau_1 - \tau_2}. \tag{8'}$$

In der Tabelle 4 führen wir die nach diesem Verfahren ebenfalls mit KCl-Lösungen erhaltenen Ergebnisse an. Die Volumina V_x und v sind wie früher mit einer in hundertstel Kubikzentimetern geteilten Mikrobürette gemessen. Sonst sind alle anderen Einzelheiten aus der Tabelle zu ersehen.

Tabelle 4.

$T = 18°$ C. $\lambda = 5875{,}63$ Å. $V_X = 1{,}00$ ml.

v ml	$\tau_1 - \tau_x$ Min.	$\tau_1 - \tau_2$ Min.	c_x
	$C_a = 1{,}000$ m		
0,10	2,2	11,3	0,1947
0,20	4,3	21,3	0,2019
		Mittelwert:	0,1983
		Sollwert:	0,2000
0,10	5,2	10,4	0,5000
0,20	10,0	20,1	0,4975
0,30	14,3	28,7	0,4983
		Mittelwert:	0,4986
		Sollwert:	0,5000
	$C_a = 2{,}5000$ m		
0,05	5,3	13,3	0,9963
0,10	10,6	26,4	1,0038
		Mittelwert:	1,0000
		Sollwert:	1,0000

Trotz der vereinfachenden Annahmen und der unvermeidlichen Ablesungsfehler bei dem Refraktometer sind die Ergebnisse zufriedenstellend.

Zum Schluß möchten wir bemerken, daß, wenn die Konzentrationen in Gewichtsprozenten ausgedrückt werden, die oben vorgeschlagenen Verfahren auch für solche Elektrolyte Verwendung finden können, bei denen die in Gewichtsprozenten ausgedrückten Lösungen der linearen Gesetzmäßigkeit nicht gehorchen.

Wir möchten an dieser Stelle Frau Prof. Dr. R. Ripan für das Überlassen des Refraktometers unseren besten Dank aussprechen.

Timişoara (Rumänien), Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Die quantitative Fällung von Blei als basisches Bleisalicylat.

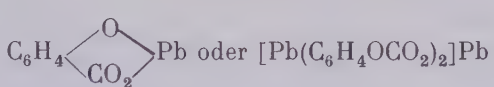
Von

I. G. Murgulescu und Filofteia Dobrescu.

(Eingegangen am 19. April 1944.)

Wird die verdünnte wäßrige Lösung eines löslichen Bleisalzes mit Natriumsalicylat und dann mit Ammoniak, Pyridin und dgl. versetzt, so scheidet sich ein milchartiger voluminöser Niederschlag ab, der sich durch Erwärmen in eine krystallinische, leicht filtrierbare Form umwandelt. Da in Gegenwart eines kleinen Überschusses von Natriumsalicylat die Fällung von Blei quantitativ verläuft, haben wir versucht, diese Reaktion für die Bestimmung des Bleies zu verwenden.

Zu diesem Zweck muß vor allem die Zusammensetzung des Niederschlages bekannt sein. Wir konnten nun feststellen, daß der so entstandene Niederschlag eine Mischung von basischen Bleisalzen darstellt, deren Zusammensetzung je nach den Versuchsbedingungen schwankt. Die Analysenergebnisse haben gezeigt, daß in den von uns erhaltenen Bodenkörpern eine Verbindung von der Form:



erheblich überwiegt, die aber mit anderen basischen Salzen von der allgemeinen koordinativen Formel:

$$[Pb(PbO)_n]\ (C_6H_4OHCO_2)_2\ (n = 1, 2, \ldots .)$$

verunreinigt ist. Darum ist der Niederschlag einer direkten Wägung nicht zugänglich und muß folglich in eine einheitliche Bleiverbindung überge-

führt werden. Als solche hat sich das Bleisulfat am besten bewährt. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Bleies nach dieser Methode umfaßt also zwei Operationen, die einer näheren Beschreibung bedürfen: die Fällung als basische Bleisalicylate und die Überführung derselben in Bleisulfat.

Die Fällung. Die zu analysierende bleihaltige Lösung, die in 50–200 ml 0,2–0,3 g Bleisalz (Nitrat, Acetat) enthalten darf, wird mit dem 3- bis 6-fachen dieser Menge an Natriumsalicylat versetzt und zum Sieden erhitzt. Überschreitet die Blei-Ionen-Konzentration eine gewisse Grenze oder ist das Reagens in großem Überschuß zugegeben worden, so können sich Krystalle von normalem Bleisalicylat abscheiden. Durch Erwärmung lösen sie sich in den meisten Fällen vollständig auf, sonst ist die Lösung entsprechend zu verdünnen.

Nun wird die Lösung in der Siedehitze und unter beständigem Rühren tropfenweise mit einem kleinen Überschuß von 2 n Ammoniaklösung versetzt. Der zuerst milchig und voluminös erscheinende Niederschlag geht schnell in die krystallinische Form über. Man läßt erkalten, wobei sich der Niederschlag absetzt, filtriert und wäscht mit 40%igem Alkohol gut aus. Enthält die Lösung Bestandteile, die mit dem Alkohol nicht entfernt werden können, so kann man zuerst mit einer etwas Natriumsalicylat und Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit waschen und erst dann mit Alkohol.

Die Überführung in Bleisulfat. Der Niederschlag wird nun in dem Trockenschrank (bei 105–110° C) vollständig getrocknet, dann wird so viel Niederschlag wie möglich auf schwarzes Glanzpapier gebracht, das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel eingeäschert und geglüht. Durch diese Operation wird der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag größtenteils zu metallischem Blei reduziert. Nach dem Erkalten des Tiegels wird die geringe Glühmasse mit einigen Tropfen Salpetersäure (1:1) und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und vorsichtig mit dem Brenner erhitzt, bis keine weißen Dämpfe mehr entweichen. Dadurch wird das reduzierte Metall in Bleisulfat übergeführt. Es sei nachdrücklich betont, daß die Überführung um so leichter und vollständiger gelingt, je kleiner die dem Filter anhaftende Menge des Niederschlags ist.

Nun wird auch die Hauptmasse des Niederschlags in den Tiegel gebracht, mit 4–5 Tropfen Salpetersäure (1:1) und 4–5 Tropfen konz. Schwefelsäure befeuchtet und durch vorsichtiges Erwärmen in Bleisulfat umgesetzt. Sieht die Masse nicht rein weiß aus, so ist die Operation zu wiederholen. Das so erhaltene Bleisulfat wird zuletzt schwach geglüht und gewogen.

Ergebnisse.

Bei den ersten Versuchen, das Blei nach der oben beschriebenen Methode zu bestimmen, sind wir von 0,01 m Bleinitrat- und Bleiacetatlösungen aus-

gegangen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angeführt. Es wurden stets 50,0 ml Bleilösung verwendet, was einer Menge von 0,1656 g Bleinitrat bzw. 0,1897 g Bleiacetat entspricht. In der ersten Spalte der Tabelle ist das Volumen V der Lösung, in dem die Fällung ausgeführt wurde, angegeben; die zweite Spalte enthält die verwendete Menge von

Tabelle 1.

V	Natriumsalicylat	Bleisulfat	
		gefunden	Sollwert
ml	g	g	g
		Bleinitratlösung	
50	0,5	0,1513	0,1516
,,	,,	0,1516	,,
,,	,,	0,1515	,,
100	,,	0,1514	,,
,,	1,0	0,1516	,,
,,	,,	0,1514	,,
		Bleiacetatlösung	
50	0,5	0,1514	0,1516
,,	,,	0,1512	,,

Natriumsalicylat; die dritte und die vierte Spalte geben endlich die nach dieser Methode erhaltenen bzw. die theoretischen Mengen von Bleisulfat an.

In der Tabelle 2 führen wir die bei der Analyse von Bleinitrat (Riedel-de Haen, zur Analyse) und Bleiacetat (E. Merck, zur Analyse) erhaltenen

Tabelle 2.

a	V	r	p	% Pb	
				gefunden	berechnet
g	ml	g	g		
		$Pb(NO_3)_2$			
0,2240	50	0,5	0,2052	62,59	62,56
0,2324	100	1,0	0,2127	62,53	,,
0,1642	,,	2,0	0,1503	62,54	,,
0,2210	150	1,5	0,2023	62,55	,,
0,2786	200	2,0	0,2551	62,56	,,
		$Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3\,H_2O$			
0,2486	50	0,5	0,1986	54,58	54,62
0,2276	100	1,0	0,1818	54,58	,,
0,1778	,,	,,	0,1419	54,53	,,
0,1595	,,	,,	0,1275	54,62	,,
0,1549	,,	,,	0,1237	55,56	,,

Ergebnisse an. In der ersten Spalte ist das Gewicht a des für die Analyse angewendeten Bleisalzes, in der zweiten das Volumen V der damit hergestellten Lösung, in der dritten die für die Fällung benutzte Menge r von Natriumsalicylat angegeben und in der vierten das Gewicht p des erhaltenen Bleisulfats; die letzten zwei Spalten enthalten endlich den gefundenen und den berechneten Bleigehalt in Prozenten.

Wie aus diesen Ergebnissen hervorgeht, kann die Methode als genau bezeichnet werden. Über die Verwendung dieser Methode zur Trennung des Bleies von anderen Elementen wird demnächst berichtet werden.

Timisoara (Rumänien), Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Die oxydative Bromierung bei der Bestimmung der Äpfelsäure und der Asparaginsäure.

Von

Heikki Suomalainen und Evi Arhimo.

Biochemische Abteilung des Alkoholuntersuchungslaboratoriums und Mikrobiologisches Institut der Universität Helsinki.

(Eingegangen am 19. Juni 1944.)

Für die Bestimmung der Äpfelsäure bei biochemischen Untersuchungen haben G. W. Pucher, H. B. Vickery und A. J. Wakeman[1] eine besonders spezifische und beachtenswerte Mikromethode ausgearbeitet, die eine allgemeinere Anwendung zu finden scheint. Sie beruht auf der in saurer, KBr enthaltender Lösung durchgeführten Permanganatoxydation und der Destillation des entstandenen Reaktionsproduktes mit Wasserdampf in salzsaure 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung, wobei sich ein unlösliches Dinitrophenylhydrazinderivat bildet. Dieses wird dann getrocknet und in Pyridin gelöst; die in der mit Wasser verdünnten Lösung durch Alkalizusatz entstehende Blaufärbung dient zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung.

Von A. A. Arhimo[2] ist die Methode als solche auch auf die Bestimmung der Asparaginsäure bezogen worden; sie hat sich auch dafür als ungemein spezifisch erwiesen. Was die anderen Aminosäuren betrifft, so stören nach

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **6**, 288 (1934).

[2] Suomen Kemistilehti B **12**, 6 (1939); durch Chem. Zbl. **111**, I, 1880 (1940).

Arhimo die Bestimmung nur Tyrosin und Dioxyphenylalanin, wie natürlich auch Asparagin-, nicht aber Glutaminsäure. Asparaginsäure läßt sich jedoch nach dem Prinzip von F. W. Foreman[1] mehr oder weniger erfolgreich[2] von den anderen Säuren trennen. Auf dieser Grundlage hat T. Laine[3] die Extinktionswerte auch für die Bestimmung des Tyrosins ermittelt, obwohl die Methode sich dabei wegen der abnehmenden Extinktion als weniger zweckmäßig erwiesen hat.

Trotz der ausführlichen Arbeitsvorschrift und der außergewöhnlichen Spezifität der Methode ist es bisher nicht gelungen, ihren Reaktionsmechanismus zu klären. Nur Arhimo meint, daß sich Dibromoxalessigsäure als Zwischenprodukt bilden könne. Obwohl das Verhalten der beigemengten Citronensäure – ihre Umwandlung in Pentabromaceton[4] – an einen analogen Reaktionsmechanismus, also eine oxydative Bromierung, auch hier denken läßt, kennt man ein ähnliches Verhalten bei der Äpfelsäure überhaupt nicht. Der Mechanismus dieser bromierenden und zugleich decarboxylierenden Oxydation bei der Citronensäurebestimmung nach L. Stahre[5] ist dagegen zuletzt von P. A. Kometiani[6] dargelegt worden.

Weil die Kenntnis des Reaktionsmechanismus natürlich für die Weiterverarbeitung und für die Anwendung der Methode bei verschiedenartigen Arbeiten von Bedeutung sein kann, soll hier näher darauf eingegangen werden. Auf Grund der Flüchtigkeit des in bromhaltiger Lösung durch Oxydation mit Permanganat entstehenden Reaktionsproduktes ist zunächst anzunehmen, daß es sich um Dibromacetaldehyd handelt. Dieses Zwischenprodukt reagiert dann mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin unter Osazonbildung, worauf seine für die colorimetrische Bestimmung benutzte Blaufärbung in alkalischer Lösung hinweist. Es ist dabei hervorzuheben, daß schon nach N. Wittorf[7] aus Dibromacetaldehyd mit $NH_2OH \cdot HCl$ Glyoxim gebildet wird.

Weil seinerseits auch Tyrosin bei der Permanganatoxydation Essigsäure zu liefern befähigt ist[8], so läßt sich die Bildung von Dibromacetaldehyd auch aus ihm vermuten.

---

[1] Biochem. J. **9**, 463 (1914).

[2] Braunstein, A. E.: Enzymologia **7**, 25 (1939). – Zorn, K.: Z. physiol. Chem. **266**, 239 (1940).

[3] Suomen Kemistilehti B **13**, 18 (1940); durch Chem. Zbl. **111**, II, 3373 (1940).

[4] Pucher, G. W., H. B. Vickery u. C. S. Leavenworth: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **6**, 190 (1934); vgl. diese Z. **112**, 231 (1938). – Pucher, G. W., Caroline C. Shermann u. H. B. Vickery: J. biol. Chem. **113**, 235 (1936); vgl. diese Z. **110**, 314 (1937). Siehe auch Pucher, G. W., H. B. Vickery u. A. J. Wakeman[1].

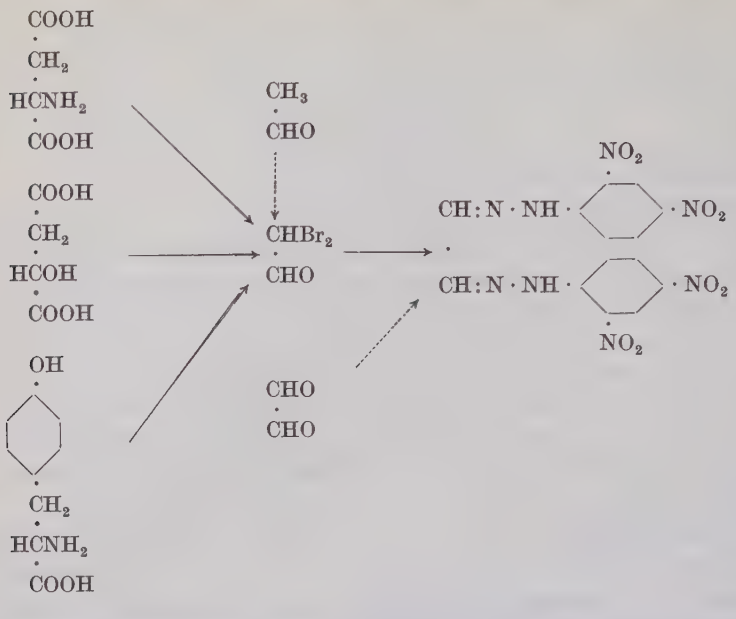
[5] Vgl. diese Z. **36**, 195 (1897).

[6] Diese Z. **86**, 359 (1931).

[7] J. Russ. phys.-chem. Ges. **32**, 88 (1900); durch Chem. Zbl. **71**, II, 29 (1900).

[8] Denis, W.: J. biol. Chem. **10**, 73 (1911); durch Chem. Zbl. **82**, II, 1216 (1911).

Es kann also folgendes Reaktionsschema angenommen werden:



Wenn dieses Reaktionsschema gilt, müßte man also sowohl aus Glyoxal als auch aus Dibromacetaldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin dasselbe Osazon wie bei der Apfelsäurebestimmung erhalten.

Versuchsteil.

Das bei der Äpfelsäurebestimmung nach PUCHER und Mitarbeitern entstehende 2,4-Dinitrophenylhydrazinderivat wurde nach der Analysenvorschrift aus (d+l)-Äpfelsäure, für analytische Zwecke (SCHUCHARDT), bereitet. Aus Eisessig durch Erwärmen umkrystallisiert, zersetzte es sich bei 308–309°.

Glyoxal-2,4-Dinitrophenylosazon. Es wurde aus Glyoxal-Natriumhydrogensulfit (SCHUCHARDT) in salzsaurer Lösung mit einem berechneten Überschuß von 2,4-Dinitrophenylhydrazin hergestellt. Aus Eisessig umkrystallisiert, war sein Zersetzungspunkt 309–310°.

Dasselbe aus Dibromacetaldehyd. Dibromacetaldehyd wurde nach B. MYLO[1] dargestellt und für die Herstellung von Osazon die Fraktion vom Siedepunkt 135–141° verwendet. Das Osazon, aus Eisessig umkrystallisiert, zersetzte sich bei 309–310°. – Bei der Mischschmelzpunktbestimmung mit dem vorigen Osazon war keine Depression zu beobachten.

Die Osazone waren alle im Aussehen einander ähnlich und krystallisierten aus Eisessig in schönen roten Nädelchen. Sie ergaben auch alle in mit Wasser verdünnter Pyridinlösung durch Alkalizusatz die charakteristische Blaufärbung.

Die Mischschmelzpunktbestimmung des Glyoxalosazons mit dem Dinitrophenylhydrazinderivat aus Äpfelsäure verursachte auch keine Depression bei der Zersetzung.

2,4-Dinitrophenylhydrazinderivat aus Bromal. Das erforderliche Bromal wurde nach MYLO[1,2] dargestellt und die zwischen 174 und 180° siedende Fraktion verwendet; später wurde Bromalhydrat, reinst (SCHERING-KAHLBAUM A.G.), verwendet. Aus Bromalhydrat erhaltenes 2,4-Dinitrophenylhydrazinderivat kristallisierte aus Eisessig in Form rötlichgelber Nädelchen und zersetzte sich umkrystallisiert bei 261–262°. – Es wurde in mit Wasser verdünnter Pyridinlösung durch Alkalizusatz teilweise niedergeschlagen, wobei die Lösung rötlich gefärbt blieb, löste sich dagegen, im Gegensatz zu Glyoxalosazon, in alkoholischer Kaliumhydroxydlösung unter Violettfärbung.

Die Zersetzungspunkte der 2,4-Dinitrophenylhydrazinderivate wurden mit Dr. LINSTRÖMS Schmelzpunktapparat nach EMIL FISCHER bei schnellem Erhitzungstempo, 1° alle 2–3 Sekunden, bestimmt.

Für die weitere Ausarbeitung der Methode war es nicht ohne Interesse festzustellen, mit welchem Nutzeffekt die Methode auf ihrem jetzigen Stand erarbeitet. Dafür wurden die Extinktionskoeffizienten der aus reinem Glyoxal-2,4-dinitrophenylosazon bereiteten Lösung mit dem PULFRICH-Photometer bestimmt. Die ermittelten Extinktionswerte waren folgende:

Extinktionskoeffizienten der Glyoxal-2,4-dinitrophenylosazonlösung.

Osazon mg in 100 ml	Auf Äpfelsäure umgerechnet mg in 100 ml	$E_{10\,mm}$ Filter S 57	Auf Äpfelsäure mit dem Extinktionskoeffizient von Pucher u. Mitarb. umgerechnet mg in 100 ml
0,24	0.077	0,246	0,124
0,48	0,154	0,599	0,305

Daraus ergibt sich, daß die Methode nur mit einem Nutzeffekt von 50–60%, aus den theoretischen Werten berechnet, arbeitet.

Besprechung.

Aus dem Vorhergehenden dürfte die Identität des Glyoxal-2,4-dinitrophenylosazons mit dem aus Äpfelsäure durch bromierende Oxydation mit Permanganat entstehenden 2,4-Dinitrophenylhydrazinderivat eindeutig hervorgehen sowie auch die Entstehung des Dibromacetaldehyds aus Äpfelsäure – ferner wahrscheinlich entsprechend aus Asparaginsäure und Tyrosin – als Zwischenprodukt der Reaktion. Dies steht mit der Feststellung von WITTORF[3] über die Entstehung von Glyoxim aus Dibromacetaldehyd unter Einwirkung von Hydroxylamin in Einklang.

Zusammenfassung.

Die Identität des aus Äpfelsäure – wahrscheinlich auch aus Asparaginsäure und Tyrosin – durch bromierende Permanganatoxydation entstehen-

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 645 (1912).

[2] Vgl. auch GILMAN, H.: Organic Syntheses, XVII, S. 18 (1937); siehe auch ASMUS, R.: Deutsche Ausgabe 1937.

[3] J. Russ. phys.-chem. Ges. **32**, 88 (1900); durch Chem. Zbl. **71**, II, 29 (1900).

den 2,4-Dinitrophenylhydrazinderivats mit sowohl aus Glyoxal als auch aus Dibromacetaldehyd hergestelltem Glyoxal-2,4-dinitrophenylosazon wurde festgestellt. Bei der Reaktion fungiert Dibromacetaldehyd als Zwischenprodukt.

Auf Grund dieser Reaktion ist die Mikrobestimmungsmethode der Äpfelsäure von Pucher, Vickery und Wakeman bearbeitet worden, die von A. A. Arhimo auch auf Asparaginsäure angewendet worden ist.

Die konduktometrische Titration als Hilfsmittel zur raschen Bestimmung von Schwefel in organischen und anorganischen Verbindungen.

Von

Alfons Schöberl.

(Eingegangen am 30. September 1944.)

Zweckmäßige analytische Methoden fördern mitunter weitgehend die experimentelle Bearbeitung von Problemstellungen. Im Verlaufe der Ausgestaltung eines sich nunmehr über Jahre erstreckenden Arbeitsprogrammes mußten wir an zahlreichen Substanzen verschiedenen Typs – vor allem auch an Naturstoffen mit verhältnismäßig geringem Schwefelgehalt – Schwefelbestimmungen durchführen und waren daher auf eine rasch und einwandfrei arbeitende Methode angewiesen. Weder das in wissenschaftlichen Laboratorien zumeist angewendete Verfahren nach Carius noch die Mikromethode von Pregl entsprachen diesen Bedingungen.

Bei der Ausarbeitung einer befriedigenden Methode mußten vor allem zwei Gesichtspunkte, nämlich Art und Geschwindigkeit der Überführung in Sulfatschwefel[1] und dessen schnelle quantitative Erfassung berücksichtigt werden. Nach der Bekanntgabe des Verfahrens von W. Grote und H. Krekeler[2], das auf der Verbrennung von Verbindungen im Luft- oder Sauerstoffstrom in einem Quarzrohr und Absorption des entstehenden Schwefeldioxyds in einer besonders konstruierten Vorlage mit eingeschmolzener Glasfilterplatte beruht und das uns günstige Voraussetzungen zu bieten schien, nahmen wir eine Überprüfung der zunächst für spezielle Zwecke entwickelten Methode vor, erweiterten sie und machten in einer ersten Mit-

[1] Eine Übersicht über die in der Literatur bekanntgewordenen Verfahren zur Zerstörung organischer Substanzen zwecks S-Bestimmungen geben Wurzschmitt, B. u. W. Zimmermann: diese Z. **114**, 321 (1938).

[2] Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vgl. diese Z. **98**, 463 (1934).

eilung im Jahre 1937 auf die Vorteile des Verfahrens und seinen erweiterten Anwendungsbereich aufmerksam[1]. Vor allem zeigten wir damals schon, daß damit auch eine bequeme und rasche Bestimmung von Schwefel in anorganischen Substanzen, wie etwa in Sulfiden, Sulfaten, Schwefelkiesen und deren Röstprodukten möglich war, und prüften gleichzeitig die Brauchbarkeit in der Schwefelsäureindustrie[2]. GROTE und KREKELER hatten ihre Anordnung für diese vornehmlich technisch wichtigen Zwecke nicht herangezogen.

Später, und zwar Ende 1938, gaben dann WURZSCHMITT und ZIMMERMANN[3] ihre reichen, sich ebenfalls über Jahre erstreckenden Erfahrungen über die analytischen Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Methode in der chemischen Technik, besonders zur Bestimmung von Schwefel und Halogenen bekannt. Auch sie kamen, vor allem nach einer zweckmäßigen Abänderung des Quarzrohres[4], wie wir zu einer günstigen Beurteilung.

Bei unseren zahlreichen Bestimmungen waren wir von Anfang an bestrebt, die umständliche und zeitraubende Bariumsulfatfällung zu ersetzen. Bei stickstoffreien Substanzen steht das Analysenergebnis durch direkte acidimetrische Titration der in der Vorlage aufgefangenen Schwefelsäure in kurzer Zeit zur Verfügung. Bei stickstoffhaltigen Verbindungen aber lag es nahe, in den elektrolytarmen Absorptionsflüssigkeiten die Sulfatbestimmungen durch konduktometrische Fällungstitration mit Bariumsalzlösungen vorzunehmen. Auf die Vorteile der heute sehr genau durchführbaren Leitfähigkeitstitrationen braucht hier nicht mehr hingewiesen zu werden.

Bereits seit dem Jahre 1937 wird in unserem Arbeitskreis allgemein im Anschluß an die Verbrennung nach GROTE und KREKELER Sulfat konduktometrisch titriert und inzwischen lernten wir die Vorteile dieser Vereinfachung in zahlreichen Bestimmungen kennen. Schon im Jahre 1939 berichteten wir hierüber[5] und wiesen in späteren Veröffentlichungen mehrfach auf die konduktometrische Sulfattitration bei der Analyse schwefelhaltiger Substanzen hin[6, 7].

---

[1] SCHÖBERL, A., R. JARCZYNSKI u. P. RAMBACHER: Angew. Chem. **50**, 334 (1937); vgl. diese Z. **116**, 65 (1939).

[2] SENF, H. u. A. SCHÖBERL: Angew. Chem. **50**, 338 (1937); vgl. diese Z. **114**, 218 (1938). – SCHÖBERL, A. u. H. SENF: diese Z. **112**, 171 (1938).

[3] Diese Z. **114**, 321 (1938).

[4] DRP. 642166 der I. G. Farbenindustrie A.-G.

[5] SCHÖBERL, A. u. P. RAMBACHER: Klepzigs Textil-Z. **42**, 369 (1939); vgl. Dissertation P. RAMBACHER, Würzburg 1939.

[6] SCHÖBERL, A. u. M. FISCHER: Biochem. Z. **302**, 310 (1939); SCHÖBERL, A. u. P. RAMBACHER: Biochem. Z. **306**, 269 (1940); SCHÖBERL, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1225 (1941); Collegium 1941, S. 177; Biochem. Z. **313**, 214 (1942); Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 964 (1943).

[7] Unsere Anordnung ist im Laufe der Jahre von einer Reihe von Fachgenossen besichtigt worden. Daß zur Zeit aus unserem Arbeitskreis über analytische Erfahrungen nicht gesondert, sondern zumeist nur im Rahmen experimenteller Arbeiten berichtet werden kann, hat Gründe, die hier nicht erörtert werden können.

Nun berichtete G. SCHOLZ[1] kürzlich ebenfalls ausführlich in dieser Zeitschrift über die Anwendung der konduktometrischen Titration bei Analysen nach der Methode von GROTE und KREKELER. SCHOLZ hat aber unsere oben zitierten Arbeiten weder erwähnt, noch ging er auf das nunmehr seit Jahren von uns benutzte Verfahren ein. Diese Unterschiede in unserer Arbeitsweise gegenüber der von SCHOLZ benutzten, die sich bewährten, und im Laufe der Zeit gemachte Erfahrungen sind die Ursachen für die vorliegende Mitteilung. Im Gegensatz zu SCHOLZ titrieren wir bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholischer Lösung und zersetzen das störende Wasserstoffsuperoxyd katalytisch durch Zusatz einer Spur Braunstein.

Die Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen[2] nehmen wir jetzt allgemein in dem von WURZSCHMITT und ZIMMERMANN[3] abgeänderten Quarzrohr vor, das eine bessere Kontrolle der Verbrennung gestattet und sich vor allem bei Naturstoffen (Proteinen) bewährte. Als Transportgas kann zumeist Luft dienen, Verbrennungsgas ist Sauerstoff. Die Geschwindigkeit beider Gasströme muß aufeinander abgestimmt sein und man hat darauf Rücksicht zu nehmen, daß nicht durch zu rasche Strömungsgeschwindigkeit in der Vorlage Verluste entstehen. Bei schwer verbrennbaren kohligen Rückständen, wie sie gerne bei der Vergasung und Verkokung von Naturstoffen anfallen, ist reiner Sauerstoff als Transportgas zweckmäßig. Anfang und Ende des Quarzrohres werden nach dem Einbringen der Substanz durch Bunsenbrenner erhitzt. Der erste Brenner wärmt das Transportgas vor, der Brenner nach dem elektrischen Ofen, mit dem die Temperatur der Verbrennungszone auf rund 700° gehalten wird, verhindert weitgehend, daß sich die Schwefelsäure im Quarzrohr kondensiert.

Die Geschwindigkeit des Verdampfens bzw. Verkokens der Substanz wird an der Menge der gasförmigen Zersetzungsprodukte, die in die Verbrennungszone des Rohres eintreten, und an den Schwefelsäurenebeln in der untersten Kugel der Vorlage einreguliert. Bei zu raschem Erhitzen der Substanz kann es zu unvollständiger Verbrennung kommen, wobei sich Zersetzungsprodukte im Rohr nach der Verbrennungszone und in der Vorlage abscheiden. Die Dauer der Verbrennung richtet sich nach diesen Gesichtspunkten. Eiweißstoffe benötigen naturgemäß mehr Zeit als einfacher gebaute organische Verbindungen. Die Einwage richtet sich nach dem Schwefelgehalt und wird so bemessen, daß 5–6 mg Schwefel erfaßt werden müssen. Bei Naturstoffen mit nur geringem Schwefelgehalt, die sich bei der Verbrennung stark aufblähen und viel Kohlenstoff abscheiden, kommt das Porzellanschiffchen stets in ein kurzes Schutzrohr aus Quarz, das in das Verbrennungsrohr zu dessen Schutz eingeführt wird.

[1] Diese **Z. 127**, 11 (1944).

[2] Bezüglich der Einzelheiten der Verbrennungstechnik sei auf die bisher erschienenen Veröffentlichungen über die vorliegende Methode hingewiesen.

[3] Diese **Z. 114**, 321 (1938).

Als Vorlage verwenden wir jetzt allgemein das schon früher von uns für Analysen nach dem Zentigrammverfahren vorgeschlagene, gegenüber der Originalmethode wesentlich kleinere Absorptionsgefäß, das oberhalb und unterhalb der Glasfritte mit 4–5 ml 5%igem, säurefreiem Wasserstoffsuperoxyd[1] beschickt wird. Es hat unter anderem den Vorteil, daß das Volumen der zu titrierenden Flüssigkeit klein gehalten werden kann.

Nach Beendigung der Verbrennung ergibt das Ausspülen der Vorlage mit Tropfenfänger ein Volumen von rund 60 ml. Die Lösungen werden mit ein paar Tropfen 2 n NH_3-Lösung unter Zusatz des Mischindikators nach B. Groák[2] neutralisiert[3]. Nunmehr versetzt man mit einer Spur von Braunstein, wodurch sofort lebhafte Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds beginnt. Die Lösungen werden dann anschließend in weithalsigen Erlenmeyerkölbchen oder Porzellan- bzw. Glasschalen auf dem Wasserbad bis auf wenige Kubikzentimeter oder zur Trockne eingeengt, wobei die Gefäße zu Anfang bis zur völligen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit durchlochten Uhrgläsern bedeckt sind. Diese Uhrgläser werden bei Wegnahme abgespült. Die Lösungen sind nunmehr für die konduktometrische Titration bereit.

Auch wir sahen natürlich beim Versuch der direkten konduktometrischen Titration unserer Ammoniumsulfatlösungen sogleich die Störungen, die infolge von Polarisation bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds an den Platinelektroden des Leitfähigkeitsgefäßes auftreten. Scholz suchte diese Schwierigkeiten mit wenig Erfolg durch Verwendung eines Umlaufgefäßes mit hoher Widerstandskapazität und blanken Elektroden zu umgehen und empfiehlt schließlich ebenfalls eine katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, wozu er das Einengen der ammoniakalischen Lösungen in einer am besten mattierten Platinschale benutzt. Wesentlich einfacher ist die von uns vorgeschlagene Verwendung von Braunstein zu diesem Zweck.

Zur konduktometrischen Titration benutzen wir die Apparatur für visuelle Leitfähigkeitstitration mit Wechselstromgalvanometer, wie sie von der Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen in den Handel gebracht wird. Die Titration selbst führen wir bei Zimmertemperatur in dem zweckmäßigen, von G. Jander und O. Pfundt[4] angegebenen Leitfähigkeitsgefäß, das bei einer Elektrodenfläche von 20 × 25 mm einen Elektrodenabstand von 35 mm, ein Fassungsvermögen von rund 100 ml und einen Ablaßhahn besitzt, durch. Ein mechanischer Rührer sorgt für gute Durchmischung. Gearbeitet wird mit maximaler Empfindlichkeit der Apparatur, einer Meßspannung von 12 Volt und einem Vergleichswiderstand von 1000 Ohm.

[1] Aus dem Perhydrol z. An. von Fa. E. Merck-Darmstadt bereitet.

[2] Biochem. Z. **244**, 294 (1932); vgl. diese Z. **99**, 427 (1934).

[3] Farbumschlag nach Grün.

[4] Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen, 2. Aufl. Die chemische Analyse XXVI (1934).

Die nach den obigen Angaben vorbereitete Lösung spült man in das Leitfähigkeitsgefäß über, wobei rund 25 ml Titrationsflüssigkeit anfallen, und setzt 50 ml eines als Vorrat vorhandenen kalten Wasser-Alkohol-Gemisches (1 : 1) zu. Schließlich wird unter Beachtung der über diese Sulfattitration von JANDER und PFUNDT gemachten Angaben aus einer in 0,02 ml geteilten, 5 ml fassenden Bürette mit einer 0,05 m Bariumacetatlösung titriert. Hierbei gibt man bis zum Äquivalenzpunkt jeweils 0,5 ml Reagens, nach diesem nur noch 0,1 bis 0,2 ml zu. Gemessen wird nach der Ausschlagmethode, bei der mittels der Meßbrücke das Galvanometer etwa auf Teilstrich 17 oder 18 eingestellt wird. Der Reagensverbrauch liegt im Durchschnitt zwischen 4 und 7 ml.

Die in üblicher Weise vorgenommene Auswertung ergibt bei der graphischen Darstellung eine Folge von Meßpunkten, die ganz zu Beginn des absteigenden Kurvenastes stets etwas zu tief liegen. Nach unseren Erfahrungen beeinträchtigt dies die Genauigkeit der Auswertung nicht, da man diese Werte bei der Zeichnung der Geraden nicht zu berücksichtigen braucht. Deshalb entschlossen wir uns auch nicht, Bariumchloridlösung an Stelle der Acetatlösung zur Fällung zu verwenden.

Die genaue Einstellung der Bariumacetatlösung erfolgt konduktometrisch mit 0,1 n Schwefelsäure. Hiervon werden 5 ml ebenso vorbehandelt wie die Analysenflüssigkeiten und in das Titrationsgefäß eingefüllt.

Tabelle 1 enthält einige Beleganalysen an niedermolekularen organischen Schwefelverbindungen. Wie bereits erwähnt, analysieren wir mit der vorliegenden Methode vor allem Naturstoffe und deren Umwandlungsprodukte

Tabelle 1.

Substanz	Einwage mg	Verbrauch an 0,1 n Bariumacetatlösung ml	S mg	Schwefel gef. %	Schwefel ber. %	Formel
Sulfonal	28,18	4,939	7,917	28,09	28,08	$C_7H_{16}O_4S_2$
d-Cystin	20,9	3,487	5,59	26,75	26,70	$C_6H_{12}O_4N_2S_2$
N, N′-Dibenzoyl-l-cystin	35,8	3,151	5,052	14,11	14,30	$C_{20}H_{20}O_6N_2S_2$
Lanthionin	33,40	3,198	5,127	15,35	15,40	$C_6H_{12}O_4N_2S$
Dithioglykolid*	15,39	4,155	6,66	43,28	43,27	$C_4H_4O_2S_2$
α-Amino-β-rhodan-propionsäure, wasserhaltig**	37,33	4,595	7,365	19,73	19,53	$C_4H_6O_2N_2S \cdot H_2O$
α-Amino-β-rhodan-propionsäure, wasserfrei**	29,67	4,065	6,516	21,96	21,93	$C_4H_6O_2N_2S$

* Dargestellt von Dr. F. KRUMEY; siehe Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 371 (1944).

** Dargestellt von Dipl.-Chem. R. HAMM. Über die Darstellung dieser Verbindung wird später berichtet.

(Proteine, geschwefelte Proteine, Schafwolle, Fermente). Solche Analysen sind in größerer Zahl in unseren früheren Veröffentlichungen zu finden.

Soeben bei Niederschrift dieser Zeilen wird mir durch das Zentralblattreferat eine Mitteilung von H. Leth Pedersen[1] bekannt, in der kürzlich ebenfalls im Anschluß an das von uns entwickelte Mikroschwefelbestimmungsverfahren durch Verbrennung im Quarzrohr Sulfat konduktometrisch titriert wird. Man sieht also, daß sich die Vorteile der konduktometrischen Titration gegenüber der umständlichen Bariumsulfatfällung bei Serienanalysen allenthalben durchzusetzen beginnen.

Im Laufe der letzten Jahre sind bei uns hunderte von Analysen in der beschriebenen Weise durchgeführt worden. Ein großer Teil der Verbrennungen stammt von Frl. G. Schneider und Frl. A. Schnurr. An der Entwicklung der Methode beteiligte sich seinerzeit vor allem Herr Dr. P. Rambacher. Daß wir die für unsere Untersuchungen wertvollen Analysenmethoden entwickeln konnten, ist das Verdienst der Leipziger Firmen Leipziger Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei Stöhr u. Co., die mir entgegenkommenderweise die Mittel zur Anschaffung der Apparatur stifteten.

Die Abscheidung der Phosphorsäure als Wismutphosphat in der quantitativen Analyse II.

Trennung der Phosphorsäure von den zweiwertigen Kationen, deren Hydroxyde schwache Basen sind.

Von

August Keschan (Kešans).

Aus dem Anorganischen Laboratorium der Universität in Riga.

(Eingegangen am 11. April 1944.)

Allgemeine Bemerkungen.

Das in der ersten Mitteilung[2] beschriebene Verfahren der Trennung der Phosphorsäure von Kationen in der quantitativen Analyse durch Abscheidung als Wismutphosphat wurde bei weiteren Kationen, nämlich bei $Mg^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot}$ untersucht. Diese Kationen, deren Hydroxyde schwache Basen sind, verhalten sich bei der Trennung anders als Alkalien und Erdalkalien, deren Hydroxyde starke Basen bilden. Während Alkalien und Erdalkalien in der Regel in den $BiPO_4$ Niederschlag mitgerissen werden und eine quantitative Trennung von jenen nur unter bestimmten Versuchs-

[1] Dansk Tidsskr. Farmac. **18**, 1 (1944); durch Chem. Zbl. **115**, II, 456 (1944).

[2] Diese Z. **125**, 6 (1943).

bedingungen durchführbar ist, werden $Mg^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot}$ nicht mitgerissen, und für diese brauchen keine besonderen Maßnahmen getroffen zu werden. Die Trennung geht glatt vonstatten und ist beiderseitig vollständig, und zwar ebensogut in verdünnter wie in konzentrierter Lösung. Die Temperatur spielt dabei keine Rolle. Auch Anwesenheit von Chloriden und Sulfaten verursacht kein Mitreißen.

Ebenso verhält sich das EisenII-Ion; da es aber in enger Beziehung zum EisenIII-Ion steht, soll es in einer späteren Mitteilung besprochen werden.

Die Versuche wurden in derselben Weise angestellt wie bei den Alkalien und Erdalkalien. Die Analysenlösung enthielt 100–140 mg des in Frage kommenden Kations, etwa 100 mg P_2O_5 und ebenso viel Chlor-oder Sulfat-Ion. Die Hauptfällung wurde bei Zimmertemperatur und auf dem Wasserbad, in verdünnter (0,5 n) und konzentrierter (etwa 4 n) salpetersaurer Lösung bewirkt. Nach der Zugabe des Reagenses wurde die Lösung, wenn nötig, mit Wasser verdünnt, so daß schließlich eine Lösung von 100 ml entstand, die in bezug auf Salpetersäure 0,5 n war; die Lösung wurde zusammen mit dem $BiPO_4$-Niederschlag auf dem Wasserbad erhitzt. Bei jedem Kation wurde in acht Vorversuchen auf Vollständigkeit der Trennung dadurch geprüft, daß der $BiPO_4$-Niederschlag auf das in Frage kommende Kation, das Filtrat auf die nicht ausgefällte Phosphorsäure untersucht wurde. Schließlich wurde eine Reihe von quantitativen Bestimmungen des Kations nach der Abscheidung der Phosphorsäure ausgeführt.

Das Auswaschen der Niederschläge und Entfernen des Bi-Überschusses geschah genau in derselben Weise, wie es in der ersten Mitteilung beschrieben ist.

Trennung von Magnesium.

Zu den Trennungsversuchen wurde ein vom Verfasser hergestelltes Präparat von $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ benutzt, das 9,92% Mg (theoretisch 9,91%) enthielt. Die Einwage wurde in der berechneten Menge eingestellter Salpetersäure aufgelöst und mit eingestellter Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, so daß 100–140 mg von dem störenden Cl'- oder SO_4''-Ion zugegen waren. Nach beendeter Nachfällung wurde der $BiPO_4$-Niederschlag mit 50 ml der Waschflüssigkeit, die in 400 ml Wasser 1 g $BiONO_3$ und 5 ml Salpetersäure (D 1,4) enthielt, ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit H_2S gesättigt, das ausgeschiedene Sulfid (Bi_2S_3) entfernt, das Filtrat konzentriert und nochmals mit H_2S gesättigt; hierauf wurde filtriert und schließlich, nach Verschwinden des H_2S-Geruches, mit Ammoniak auf die Anwesenheit von Magnesium geprüft. 0,05 mg Mg konnten auf diese Weise noch eindeutig aufgefunden werden. Von acht Trennungsversuchen, die unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden, konnte man nur in drei Fällen kaum Spuren von mitgerissenem Magnesium feststellen.

Zu quantitativen Bestimmungen nach der Abscheidung der Phosphorsäure wurde dasselbe Präparat verwendet. Die Bestimmung wurde nach B. Schmitz[1] ausgeführt. Die ermittelten Zahlen sind in der Tabelle 1 (S. 218) zusammengestellt.

Trennung von Mangan.

Zu den Trennungsversuchen wurde ein 4mal umkrystallisiertes Präparat von $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ verwendet. Von diesem Präparat wurde eine konzentrierte Lösung bereitet. Die einpipettierte Menge wurde bis auf 1 mg genau abgewogen und der Gehalt an Mn durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure und Erhitzen im Luftbad bestimmt. 1,000 g der Lösung enthielt 76,66 mg Mn.

Die Frage, ob Mangan in den $BiPO_4$-Niederschlag mitgerissen wird, wurde durch Auflösen des Niederschlages in verdünnter Salzsäure, Fällen des Wismuts mit H_2S, Verdampfen des Filtrates bis zur Trockne und Kochen des Rückstandes mit PbO_2 und konz. Salpetersäure geklärt. Bei 8 Versuchen mit etwa 110 mg Mn, 110 mg P_2O_5 und 140–200 mg Chlor- oder Sulfat-Ion in der Lösung wurden nur in einem Falle Spuren von mitgerissenem Mangan gefunden.

In der Praxis kommt es sehr oft vor, daß in der Analysenlösung sehr große Mengen von Chlor-Ion enthalten sind und das Chlor-Ion vor der Trennung der Phosphorsäure durch Abrauchen mit konz. Salpetersäure entfernt werden muß. Dabei entsteht bei Mangan eine Schwierigkeit; dieses bleibt als unlösliches Mangandioxyd zurück. Um diesen Fall näher zu untersuchen, wurde der eingewogene Teil der konz. $MnCl_2$-Lösung, die etwa 170 mg Mn, 100 mg P_2O_5 und über 200 mg Chlor-Ion enthielt, vor der Abscheidung der Phosphorsäure 2mal mit konz. Salpetersäure abgeraucht. Der Rückstand wurde mit einer abgemessenen Menge eingestellter Salpetersäure übergossen und mit Wasserstoffperoxyd in Lösung gebracht. Die Abscheidung der Phosphorsäure wurde dann in der üblichen Weise mit Wismutylnitrat bewirkt; in der Lösung wurde das Mangan quantitativ bestimmt.

Die quantitative Bestimmung des Mangans nach Abscheidung der Phosphorsäure wurde wie folgt ausgeführt: Nach der Entfernung des Bi-Überschusses mit H_2S wurde das Filtrat eingeengt, das Mangan mit H_2O_2 und NH_4OH als MnO_2 gefällt, der Niederschlag getrocknet und samt Filter geglüht, der Rückstand in verdünnter, Schwefeldioxyd enthaltender Schwefelsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand im Luftbad erhitzt und als $MnSO_4$ gewogen. Die Zahlen sind in der Tabelle 1 (S. 218) zusammengestellt.

[1] Diese Z. **45**, 512 (1906).

Tabelle 1.

Nr.	Zusammensetzung der Analysenlösuug: Volumen und Konzentration d. Salpetersäure während der Hauptfällung ml/n	P_2O_5 mg	Cl′ oder SO_4'' mg	Kation mg	Hauptfällung kalt oder heiß	Menge des zugefügten Wismutylnitrats g	Gefunden mg	± Δ mg
				$Mg^{\cdot\cdot}$				
9	25/2n	296	Cl′ : 107	101,6	h.	2,6	101,7	+0,1
10	50/n	291	Cl′ : 107	99,8	h.	2,6	99,8	±0
11	25/2n	290	SO_4'' : 120	99,2	h.	2,5	99,1	—0,1
12	50/n	290	SO_4'' : 120	99,1	h.	2,5	99,2	+0,1
13	75/0,67n	170	Cl′ : 71	58,0	k.	1,8	58,0	±0
14	100/0,5n	290	Cl′ : 107	99,0	k.	2,6	98,9	—0,1
15	75/0,67n	293	SO_4'' : 120	100,4	k.	2,5	100,2	—0,2
16	100/0,5n	292	SO_4'' : 120	100,0	k.	2,5	99,9	—0,1
				$Mn^{\cdot\cdot}$				
9	15/3n	107	—	178,0	h.	1,0	177,5	—0,5
10	15/3n	107	—	174,4	h.	1,0	174,2	—0,2
11	15/3n	107	—	174,3	h.	1,0	174,2	—0,1
12	25/2n	107	—	175,9	k.	1,0	176,0	+0,1
13	25/2n	107	—	177,6	k.	1,0	177,4	—0,2
				$Zn^{\cdot\cdot}$				
9	16,5/3n	120	Cl′ : 107	110,3	h.	1,9	110,5	+0,2
10	50/n	120	Cl′ : 107	113,6	k.	1,9	113,5	—0,1
11	16,5/3n	120	SO_4'' : 144	110,1	h.	1,9	110,0	—0,1
12	50/n	120	SO_4'' : 144	111,2	k.	1,9	111,5	+0,3
				$Co^{\cdot\cdot}$				
9	16,5/3n	120	Cl′ : 107	103,6	h.	1,9	104,7	+1,1
10	50/n	120	Cl′ : 107	104,2	k.	1,9	105,1	+0,9
11	16,5/3n	120	SO_4'' : 144	103,9	h.	1,9	105,0	+1,1
12	50/n	120	SO_4'' : 144	103,7	k.	1,9	104,6	+0,9
				$Ni^{\cdot\cdot}$				
9	16,5/3n	120	Cl′ : 107	100,5	h.	1,9	100,2	—0,3
10	50/n	120	Cl′ : 107	100,6	k.	1,9	100,4	—0,2
11	16,5/3n	120	SO_4'' : 144	100,6	h.	1,9	100,3	—0,3
12	50/n	120	SO_4'' : 144	100,5	k.	1,9	100,3	—0,2

Trennung von Zink.

Zur Verwendung kam ein ZnO-Präparat „für analytische Zwecke" von Kahlbaum, das vor dem Gebrauch ausgeglüht worden war. Die Trennungsversuche wurden unter verschiedenen Bedingungen mit etwa 120 mg ZnO, 100–120 mg P_2O_5 und 100–140 mg Chlor- oder Sulfat-Ion ausgeführt. Die Frage, ob Zink in den $BiPO_4$-Niederschlag mitgerissen wird, wurde wie folgt geklärt: Der $BiPO_4$-Niederschlag wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit H_2S-Gas gesättigt und filtriert, das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand in 2 ml verdünnter Salzsäure gelöst, mit 1 ml gesättigter $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung versetzt und mit einer Kontrollprobe, die bei derselben Zusammensetzung noch 0,05 mg Zn enthielt, verglichen. Bei 8 Versuchen wurde in 3 Fällen Zink in Spuren bzw. weniger als 0,05 mg gefunden.

Zur quantitativen Bestimmung wurde das Filtrat nach der Abscheidung der Phosphorsäure bis auf 50–60 ml konzentriert und erst dann mit H_2S-Gas gesättigt, um das Mitreißen von ZnS bei der Ausfällung von Bi_2S_3 zu vermeiden. Das Filtrat wurde nach dem Entfernen des Bi-Überschusses auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Geruches nach Salpetersäure verdampft, der Rückstand in etwa 140 ml Wasser gelöst und das Zn nach der Vorschrift von H. A. Fales und Gertrud M. Ware[1] wie folgt gefällt: Die Lösung wurde mit NH_4OH neutralisiert (Methylorange), mit 20 ml einer Lösung, die in 1 Liter 15 Mole $HCOONH_4$, 8,6 Mole HCOOH und 250 g $(NH_4)_2SO_4$ enthielt, versetzt, dann in einem geschlossenen Kolben im Wasserbad bis auf 100° erhitzt und mit H_2S gesättigt. Der ZnS-Niederschlag wurde auf einem gehärteten Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und samt Filter bei Luftzutritt geglüht, der Rückstand in 5 ml 2 n Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit H_2S-Gas gesättigt, um Spuren von Bi zu entfernen, das zweite Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand im Luftbad erhitzt und als $ZnSO_4$ gewogen. Die Zahlen sind in der Tabelle 1 (S. 218) zusammengestellt.

Trennung von Kobalt.

Zu Trennungsversuchen wurde ein vom Verfasser hergestelltes Präparat von $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ verwendet. Die Einwage von 350 mg, die 108 mg und 130 mg P_2O_5 enthielt, wurde in der berechneten Menge eingestellter Salpetersäure gelöst und mit so viel eingestellter Salpetersäure oder Schwefelsäure versetzt, daß 100–140 mg von dem störenden Chlor- oder Sulfat-Ion zugegen waren. Nach beendeter Fällung wurde der $BiPO_4$-Niederschlag in Salzsäure gelöst; die Lösung wurde mit H_2S gefällt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der Rückstand

[1] J. Am. chem. Soc. **41**, 487 (1919); vgl. diese Z. **61**, 420 (1922).

wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, mit 1 g Ammoniumtartrat versetzt und mit Ammoniumrhodanid und Amylalkohol auf Kobalt geprüft, wobei das Ergebnis mit einer Probe, die bei gleicher Zusammensetzung noch 0,05 mg Co enthielt, verglichen wurde. Bei 8 Versuchen, die unter verschiedenen Fällungsbedingungen ausgeführt wurden, konnten nur in 3 Fällen Spuren von mitgerissenem Kobalt (weniger als 0,02 mg) gefunden werden.

Quantitative Bestimmungen nach der Abscheidung der Phosphorsäure wurden unter gleichen Versuchsbedingungen mit einem Präparat von $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ „nickelfrei, für analytische Zwecke" ausgeführt. Es wurde eine konzentrierte Lösung, die in 1 ml etwa 20 mg Co enthielt, hergestellt. Der Co-Gehalt wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Erhitzen des Rückstandes im Luftbad bestimmt. In 2 Versuchen wurde gefunden, daß 1,000 g der Lösung 19,98 resp. 19,94, im Durchschnitt 19,96 mg Co enthielt. Von dieser Lösung wurden 5 ml abgemessen, bis auf 1 mg genau abgewogen, mit der nötigen Menge $(NH_4)_2HPO_4$ und Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und zum Versuch verwendet.

Nach der Abscheidung der Phosphorsäure und Fällung des überschüssigen Wismuts wurde das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne verdampft, im Luftbad bis zum Verschwinden des Säuregeruchs erhitzt; der Rückstand wurde mit wenig Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert war, in Lösung gebracht; hierauf wurde filtriert und das Filtrat wieder zur Trockne verdampft, der Rückstand im Luftbad erhitzt und als $CoSO_4$ gewogen. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 1 (S. 218) zusammengestellt; sie sind um 1 mg zu hoch ausgefallen. Die Fehlerquelle wurde in der ersten Mitteilung[1] festgestellt. Das Zuviel stammt aus den kleinen Verunreinigungen, die im basischen Wismutnitrat enthalten sind.

Trennung von Nickel.

Die Trennungsversuche wurden genau ebenso wie beim Kobalt ausgeführt. Zur Verwendung kam ein Präparat von $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ von Kahlbaum „kobaltfrei, für analytische Zwecke". Von diesem wurde eine konzentrierte Lösung benutzt, die 19,29 mg Ni/1,000 g Lösung enthielt. Auf das vom $BiPO_4$-Niederschlag mitgerissene Nickel wurde mit Dimethylglyoxim geprüft. Bei 2 von 8 Versuchen konnten nur Spuren von mitgerissenem Nickel festgestellt werden.

Nachdem die Phosphorsäure und das überschüssige Wismut entfernt worden waren, geschah die quantitative Bestimmung von Ni wie folgt. Das Filtrat wurde bis auf 100 ml konzentriert, nochmals filtriert, mit Ammoniak neutralisiert, mit 50 ml einer alkoholischen 1%igen Dimethyl-

[1] Diese Z. **125**, 15 (1943).

glyoximlösung vermischt und mit Ammoniak bis zur schwach basischen Reaktion versetzt; der Niederschlag wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, im Luftbad bei 110–120° getrocknet und hierauf gewogen. Die erhaltenen Zahlen sind um 0,2–0,3% zu niedrig.

Zusammenfassung.

Die Trennung der Phosphorsäure von Kationen nach der Wismutmethode wurde bei $Mg^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$ untersucht. Die Trennung kann in weiten Konzentrations- und Temperaturbereichen ausgeführt werden und ist beiderseits vollständig. Die bequemsten Arbeitsbedingungen sind gegeben, wenn die Hauptfällung in heißer, etwa n Salpetersäure ausgeführt wird, worauf man die Analysenlösung, mit dem gleichen Volumen heißen Wassers verdünnt, auf dem Wasserbad 6–8 Stunden erhitzt oder 1 Stunde heiß schüttelt.

Über die Reduktion von Bariumsulfat zu Bariumsulfid bei den Veraschungsbedingungen des Filters.

Von

Nikola Kolarow.

(Eingegangen am 3. Juli 1943.)

Die Angaben über einen Gewichtsverlust des Bariumsulfats unter dem Einfluß der Veraschungsbedingungen des Filters infolge einer eintretenden Reduktion bis zum Bariumsulfid sind widersprechend.

Manche Autoren[1] nehmen an, daß analytisch bestimmbare Mengen von Bariumsulfat zu Bariumsulfid reduziert werden und daß diese Reduktion berücksichtigt werden muß. Sie empfehlen, den geglühten Niederschlag entweder mit Salpetersäure, Bromwasser bzw. Schwefelsäure zu behandeln oder den Tiegel lange Zeit in schräger Lage auf dem Porzellandreieck zu glühen. Andere Autoren[2] dagegen glauben, daß die Reduktion des Bariumsulfats unbeträchtlich ist und der Gewichtsverlust, den sie verursacht, weniger als 0,0001 g beträgt.

[1] Hager, H.: Handbuch der Untersuchungen usw., 2. Aufl., I. S. 711 (1885/88). – Marsh, Ch. W.: vgl. diese Z. **29**, 687 (1890). – Ripper, M.: vgl. diese Z. **33**, 360 (1894). – Skrabal, A. und P. Artmann: diese Z. **45**, 584 (1906). – Karaoglanov, Z.: diese Z. **56**, 225, 227 (1917). – Treadwell, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, (11. Aufl., II, S. 65 (1923). – Wölbling, H.: Lehrbuch der analytischen Chemie, S. 227 (1911).

[2] Richards, Th. W. und H. G. Parker: Z. anorg. Chem. 8, 413 (1895).

Bei der Oxydation von Bariumsulfid zu Bariumsulfat mit Salpetersäure setzt sich nur ein Teil des Bariumsulfids in Bariumsulfat um und der andere Teil geht in Bariumnitrat über, das sich beim Glühen in Bariumoxyd umwandelt[1]. Bei der Anwendung von Bromwasser dagegen erhält man Bariumbromid[2]. Meine eigenen Versuche haben gezeigt, daß, wenn man zu Bariumsulfat 1–2 ml 98%ige Schwefelsäure zufügt, diese verdampft, die erhaltene trockene Masse ungefähr 5 Min. bei Rotglut (etwa 600°) erhitzt und das Bariumsulfat nach dem Erkalten etwa 10 Min. mit destilliertem Wasser im Achatmörser zerreibt, die erhaltene Lösung schwach sauer reagiert. Unabhängig davon bildet sich beim Verdampfen der Schwefelsäure wahrscheinlich Bariumpyrosulfat, das sich erst bei beginnender Glühhitze zu zersetzen beginnt[3]. Die Umwandlung von Bariumsulfid in Bariumsulfat auf diese Weise mittels Schwefelsäure ist also auch unsicher.

Bei der Oxydation des Bariumsulfids zu Bariumsulfat durch den Sauerstoff der Luft unter Glühbedingungen ist es wenig wahrscheinlich, daß die Oxydation sich quantitativ vollzieht. Erstens deswegen, weil das Reaktionsprodukt Bariumsulfat ein fester Körper ist, der das Bariumsulfid überdecken wird, so daß der Zutritt des Sauerstoffs zu dem Bariumsulfid verhindert oder wenigstens verzögert wird, und zweitens aus dem Grund, weil die quantitative Umwandlung des Bariumsulfids in Bariumsulfat nach den Untersuchungen von A. MOURLOT[4] erst bei Temperaturen von etwa 1000° beim Erhitzen im Sauerstoffstrom, d. h. bei 760 mm Sauerstoffdruck, erfolgt.

Ein konstantes Gewicht des Bariumsulfats bei den Untersuchungen über die Reduktion des Bariumsulfats mit Hilfe des Gewichtes des festen Systems ist fast nicht zu erreichen, weil das Bariumsulfat das eingeschlossene Wasser sehr hartnäckig zurückhält[5]. Zum Austreiben des Wassers ist Erhitzen auf hohe Temperatur mit voller Flamme des Bunsenbrenners erforderlich[6].

Bei einem solchen Glühen über dem Bunsenbrenner aber fängt das Bariumsulfat an, sich teilweise thermisch zu zersetzen; seine Lösung reagiert dann schwach alkalisch[7].

Die Versuche, die ich durchgeführt habe, um festzustellen, ob beim Erhitzen des Porzellantiegels mit Bariumsulfat in dem höchst erhitzten Teil

---

[1] GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System Nr. 30, Barium, S. 150 (1932). –

[2] HÜTTNER, W.: Kali **5**, 268 (1911). –

[3] SCHULTZ-SELLACK, C.: Ber. dtsch. chem. Ges. **4**, 109, 111 (1871).

[4] C. r. **126**, 645 (1898).

[5] BALAREW, D.: Der disperse Bau der festen Systeme, S. 123 (1939).

[6] FRESENIUS, R. und G. JANDER: Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Band IIa, S. 370 (1940).

[7] BUNSEN, R.: A. **111**, 257, 262 (1859). – VAUBEL, W.: Chem.-Ztg. **33**, 1121 (1909).

der Flamme des Mékerbrenners das Bariumsulfat sich teilweise thermisch zersetzt und seine Lösung darum alkalisch reagiert, zeigten, daß nach einstündigem Glühen tatsächlich die Lösung des Bariumsulfats meßbar alkalisch reagiert (sie bläut rotes Lackmuspapier schwach). Das Bariumsulfat, mit dem ich diese Versuche ausführte, war zuvor vom Filter getrennt und das destillierte Wasser, mit dem ich den geglühten Niederschlag befeuchtete, war ausgekocht und auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft worden, um es von CO_2 zu befreien.

Es ist also zu ersehen, daß die Untersuchungen der Reduktion des Bariumsulfates zu Bariumsulfid über das Gewicht des festen Systems nur zu summarischen Ergebnissen führen, abgesehen davon, daß das Gewicht des Bariumsulfats auch von den Veränderungen beeinflußt werden wird, welche die etwa vorhandenen Verunreinigungen bei Behandlung des Niederschlags z. B. mit Schwefelsäure usw. und bei hohem und langem Erhitzen des Bariumsulfats erleiden werden.

Meine eigenen Untersuchungen über die Reduktion des Bariumsulfats zu Bariumsulfid führte ich daher in der Weise durch, daß das erhaltene Bariumsulfid durch Säure, z. B. Salzsäure, zersetzt und der entstehende Schwefelwasserstoff direkt jodometrisch bestimmt wurde, weil einerseits bis jetzt solche Untersuchungen, die unzweifelhaft genauer sind, fehlen und weil andererseits die Frage nach dieser Reduktion bei der gravimetrischen Bestimmung des Barium- und des Sulfat-Ions als $BaSO_4$ wichtig ist.

Ich arbeitete mit 0,01 n Lösungen von Natriumthiosulfat und Jod. Die genaue Konzentration der nach I. M. Kolthoff[1] bereiteten Thiosulfatlösung bestimmte ich nach 10 Tagen mit Kaliumdichromatlösung, die ich genau nach der Vorschrift von F. P. Treadwell[2] herstellte. Die nach der Vorschrift desselben Lehrbuches bereitete Jodlösung stellte ich mit Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalt ein. Ich arbeitete dabei mit Normalbüretten bei einer Temperatur von 15°. Alle Bestimmungen führte ich in 250 ml-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stöpsel durch. Zuerst fügte ich 50 ml destilliertes Wasser, dann 15 ml 10%ige Salzsäure und genau 10, bzw. in manchen Fällen 20 ml eingestellte Jodlösung aus einer Normalbürette und schließlich den Bariumsulfatniederschlag aus dem Porzellantiegel hinzu. Den Kolben ließ ich unter gelegentlichem Umschütteln 10 Min. stehen. Nach dem Öffnen des Kolbens titrierte ich sogleich mit Thiosulfatlösung in möglichst kurzer Zeit das überschüssige Jod. Erst am Ende der Titration, als die Lösung schwach gelbbraun wurde, fügte ich 2–3 ml Stärkelösung hinzu.

Vorhergehende Blindversuche ohne Bariumsulfat zeigten, daß die von mir verwendete 10%ige Salzsäure keine oxydierenden Stoffe enthielt.

[1] Die Maßanalyse, I, 2. Aufl., S. 233 (1930).
[2] Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 554 (1923).

Das Bariumsulfat, mit dem ich meine Versuche durchführte, erhielt ich aus Bariumchlorid- und Natriumsulfatlösungen, wobei ich die entsprechenden Bedingungen zur quantitativen Ausfällung des Barium- und des Sulfat-Ions einhielt. Den Niederschlag filtrierte ich auf ein quantitatives Filter mit einem Aschengehalt von 0,00005 g ab. Das Verbrennen des Filters und das Glühen des Niederschlags führte ich, ohne vorhergehendes Trocknen im Trockenschrank, im Porzellantiegel über einem MÉKERbrenner bei mäßigem Erhitzen durch.

Dabei stellte ich folgende Untersuchungen an, deren Ergebnisse in der Tabelle 1 dargestellt sind:

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	Gewicht des Bariumsulfats g	Reduziertes Bariumsulfat g	Berechnete Gewichtsabnahme des $BaSO_4$ g
1	0,9722	0,0000	0,0000
2	0,8836	0,0000	0,0000
3	0,6563	0,0000	0,0000
4	0,6497	0,0012	0,0003
5	0,4063	0,0008	0,0002
6	0,3624	0,0024	0,0007
7	0,4235	0,0020	0,0005
8	0,8836	0,0100	0,0027
9	0,6008	0,0081	0,0022
10	0,6123	0,0094	0,0025
11	0,6542	0,0110	0,0030
12	0,3489	0,0078	0,0021
13	0,6495	0,0000	0,0000
14	0,4235	0,0000	0,0000
15	0,6532	0,0000	0,0000
16	0,7385	0,0000	0,0000
17	0,5342	0,0000	0,0000
18	0,5998	0,0000	0,0000

1. Den Niederschlag breitete ich auf einer möglichst großen Oberfläche des Filters aus und verbrannte das Filter im Laufe von 5–8 Min. (Versuche Nr. 1, 2 und 3) bzw. von 15 Min. (Versuche Nr. 4 und 5; bei diesen Versuchen war der Porzellantiegel tiefer in die Flamme des MÉKER-Brenners hineingebracht worden). Ferner arbeitete ich mit bedecktem Porzellantiegel, d. h. ich schuf Bedingungen zur trockenen Destillation des Filters. Dabei betrug die Zeit des Erhitzens einmal 20 Min. (Versuche Nr. 6 und 7), ein andermal 1¼ Stde. (Versuche Nr. 8 und 9). Nach dem Verbrennen des Filters glühte ich sowohl in den beiden ersten Fällen als auch im letzten Fall das Bariumsulfat in schon aufgedecktem und nicht schräg gestelltem Tiegel noch 20 Min.

In dieser Gruppe von Versuchen machte ich auch solche Bestimmungen, bei denen ich, nach der trockenen Destillation des Filters durch etwa ¼ Stdn. langes Erhitzen, den Porzellandeckel abnahm und den Porzellantiegel mit dem Bariumsulfat in schräger Lage noch etwa 1¼ Stde. glühte, während ich von Zeit zu Zeit das Bariumsulfat in dem Porzellantiegel schüttelte (Versuche Nr. 10, 11 und 12).

2. Den Niederschlag sammelte ich möglichst vollständig in dem Konus des Filters und verbrannte dieses im Laufe von 5–8 Min. (Versuche Nr. 13 und 14), bzw. von 20 Min. (Versuche Nr. 15 und 16) und schließlich bei den oben in Punkt 1 genannten Bedingungen der Trockendestillation im Laufe von 1¼ Stdn. (Versuche Nr. 17 und 18). Auch in diesen Fällen glühte ich das Bariumsulfat nach dem Verbrennen des Filters noch etwa 20 Min. in der Flamme des Mékerbrenners, ohne den schon aufgedeckten Porzellantiegel zu neigen.

Aus der Zusammenstellung der Ergebnisse ist folgendes zu ersehen:

1. Die Reduktion des Bariumsulfats zu Bariumsulfid hat einen gewissen Einfluß auf das Gewicht des Bariumsulfats, wenn man den Niederschlag von Bariumsulfat auf dem Filter ausbreitet und lange Zeit unter Veraschungsbedingungen in Berührung mit dem Kohlenstoff hält. Wenn aber das Veraschen normal in 5–8 Min. durchgeführt wird, ist die Reduktion auf das Gewicht des Bariumsulfats ohne Einfluß (unter 0,0001 g). Dies ist auch unabhängig von den Veraschungsbedingungen der Fall, wenn der Niederschlag in dem Konus des Filters gesammelt wird.

2. Das Schräghalten des Porzellantiegels mit dem Bariumsulfat auf dem Porzellandreieck ist für das Gewicht des Bariumsulfats ohne Bedeutung.

Einen Einfluß einer verschiedenartigen Entstehung des Bariumsulfats, gleichgültig ob es durch Fällen von Bariumchlorid mit Schwefelsäure oder von Natriumsulfat mit Bariumchlorid entstanden ist, d. h. also einen Einfluß der Verunreinigungen auf den Grad der Reduktion des Bariumsulfats, konnte ich nicht feststellen.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt:

1. Die Reduktion des Bariumsulfats zu Bariumsulfid bei den Bedingungen der Veraschung hat nur bei der Reduktion von beträchtlichen Mengen Bariumsulfat einen Einfluß auf das Gewicht des Bariumsulfats.

2. Ein Zusammenhang zwischen der Verunreinigung des Bariumsulfats und dem Umfang des Einflusses der Reduktion auf das Gewicht des Bariumsulfats konnte nicht festgestellt werden.

Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Potentiometrische Titrationen mit Kaliumjodat.

II. Mitteilung[1].

Die potentiometrische Bestimmung des Thoriums.

Von

G. Spacu und P. Spacu.

(Eingegangen am 9. August 1943.)

Die Bestimmung des Thoriums hat man auf verschiedene Weise potentiometrisch auszuführen versucht[2].

R. J. Meyer und M. Speter[3] haben gefunden, daß Thorium mit Kaliumjodat ausfällt und daß Thoriumjodat in mineralsauren Lösungen, die viel Kaliumjodid enthalten, unlöslich ist im Gegensatz zu den Jodaten der anderen seltenen Erden.

Auf diese Beobachtungen gestützt, haben wir das Thorium direkt mit Kaliumjodat zu titrieren versucht. Da aber die Benutzung verschiedener Indikatorelektroden zweiter Art nicht zu guten Ergebnissen führte, haben wir eine indirekte potentiometrische Methode ausgearbeitet, die auf der Fällung des Thoriums als $Th(JO_3)_4$ durch Kaliumjodat im Überschuß beruht:

$$Th(NO_3)_4 + 4\,KJO_3 = Th(JO_3)_4 + 4\,KNO_3. \qquad (1)$$

Sodann wird der JO_3'-Überschuß mit Natriumthiosulfat nach einer von uns vorgeschlagenen potentiometrischen Methode[4] zurücktitriert:

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,J_2 + 3\,H_2O \qquad (2)$$

$$J_2 + 2\,S_2O_3'' \rightarrow 2\,J' + S_4O_6'' \qquad (3)$$

Eine direkte Titration des Thoriums in Gegenwart des gebildeten Niederschlags auszuführen, ist nicht möglich, da das Natriumthiosulfat nicht nur mit dem Überschuß von Kaliumjodat, sondern auch mit den JO_3'-Ionen der Verbindung $Th(JO_3)_4$ reagiert. Aus diesem Grunde waren wir genötigt, das Thorium auf indirekte Weise zu bestimmen.

Ausführung der Methode. Man versetzt in einem geeichten Meßkolben von 100 ml (20° C) die Thoriumsalzlösung (20 ml einer etwa 0,01 m Thoriumnitratlösung) mit einem gemessenen Volumen einer bekannten 0,02 m KJO_3-

[1] I. Mitteilung: diese Z. **96**, 188 (1934).

[2] Müller, Erich: Die elektrometrische Maßanalyse, 6. Aufl. (1942).

[3] Chem.-Ztg. **34**, 306 (1910); vgl. diese Z. **50**, 118 (1911). – Meyer, R. J.: Z. anorg. Chem. **71**, 65 (1911); vgl. diese Z. **58**, 287 (1919).

[4] Spacu, P.: Bl. Soc. Ştiinte Cluj **8**, 399 (1936); Böttger, W.: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, III. Teil, S. 692 (1939).

Lösung, so daß das JO_3'-Ion im Überschuß ist. Man läßt den gebildeten Niederschlag von $Th(JO_3)_4$ sich absetzen, füllt nachher wieder mit einem gemessenen Volumen der Kaliumjodatlösung bis zur Marke auf, schüttelt gut um und filtriert dann durch ein trockenes quantitatives Filter. Von dieser Lösung mißt man 10 ml mit einer geeichten Bürette von 10 ml (in $^1/_{50}$ geteilt) ab. Nach Hinzufügen von 100 ml Wasser, 1–2 g KJ und 5 ml 2 n Schwefelsäure wird der Überschuß von Kaliumjodat mit einer 0,1 m $Na_2S_2O_3$-Lösung nach unserer potentiometrischen Methode titriert[1].

Tabelle 1.

V ml	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$
0	+312	
1	310	
2	306	
3	301	
4	294	
5	275	
5,1	268	70
5,2	258	100
5,3	136	1220 Max.
5,4	119	170

Gefunden: 5,251 ml
Berechnet: 5,248 ml

Die Berechnung der Thoriummenge erfolgt nach den oben erwähnten Reaktionsgleichungen.

Die Kaliumjodat-Lösung, die aus Kaliumjodat pro analysi von E. Merck durch Wägen hergestellt wurde, diente zur Bestimmung des Titers der Natriumthiosulfatlösung auf potentiometrischem Wege.

Einige Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen, die nach der von uns vorgeschlagenen Methode ausgeführt wurden, sind in der Tabelle 1 angegeben; im Hinblick auf den zur Verfügung stehenden Raum können wir nur eine von zehn gleichartigen Tabellen bringen.

Das kleine Löslichkeitsprodukt des Thoriumjodats ($Lp = 1{,}18 \cdot 10^{-16}$) wie auch das Verhätnis 1 : 6 für die Äquivalenz zwischen dem Jodat und dem Thiosulfat [wie aus den Reaktionen (2) und (3) zu ersehen ist], erhöhen die Genauigkeit dieser neuen Methode, so daß sie besonders für die Bestimmung kleiner Thoriummengen mit Erfolg benutzt werden kann.

Die in den Tabellen angeführten Titrationen wurden mit einem Präzisions-Ionometer von der Firma Lautenschläger-München verfolgt, das die Ablesung der Potentiale mit einer Genauigkeit von 0,05 mV gestattet.

Löslichkeitsbestimmungen.

Da in der Literatur keine Angaben über die Löslichkeit des Thoriumjodats zu finden sind, haben wir diese auf analytischem Wege in folgender Weise bestimmt:

Eine Thoriumjodatmenge (0,3 bis 0,4 g) wurde 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur mit 50 ml Wasser geschüttelt. Je 10 ml der filtrierten Lösung wurden darauf nach Zusatz von 1 g KJ und 5 ml 2 n Schwefelsäure potentiometrisch mit einer 0,1 m $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

[1] Spacu, P.: a. a. O. (S. 226).

Tabelle 2.

Temperatur ° C	Dauer des Durchschüttelns in Stunden	Gelöst $Th(JO_3)_4$ mg/l
25	2	201,2
25	2	204,9

Mit diesem Löslichkeitskoeffizienten können wir die molekulare Löslichkeit **Lm** einer gesättigten Thoriumjodatlösung berechnen und damit auch das Löslichkeitsprodukt **Lp**, wobei wir annehmen, daß $Th(JO_3)_4$ vollständig in $Th^{''''}$ und 4 JO_3' dissoziiert.

Tabelle 3.

Gelöst $Th(JO_3)_4$ mg/l	Molekulare Löslichkeit Lm mol g im Liter	Löslichkeits-produkt $Lp = [Th^{''''}][JO_3']_4$
201,2	$2{,}15 \cdot 10^{-4}$	$1{,}176 \cdot 10^{-16}$
204,9	$2{,}19 \cdot 10^{-4}$	$1{,}307 \cdot 10^{-16}$

Da wir bei der Ausführung unserer Methode die Fällung des Thoriumjodats nicht in reinem Wasser, sondern in einer KJO_3-Lösung vornehmen, haben wir auch die molekulare Löslichkeit des Thoriumjodats in einer 0,01 m KJO_3-Lösung sowie in reinem Wasser bestimmt und diese Werte mit denjenigen verglichen, die bei der praktischen Verwertung der Aktivitätskoeffizienten zur Berechnung von Löslichkeitsbeeinflussungen erhalten werden.

Nach der Theorie von Debye-Hückel wird der Aktivitätskoeffizient eines Ions durch die allgemeine Gleichung:

$$\log f = -1{,}28 \cdot 10^6 \frac{z^2}{(\varepsilon T)^{3/2}} \sqrt{\Sigma c z^2}$$

ausgedrückt. Nach der Einführung der Werte der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante des Wassers bei 25^0 ($\varepsilon = 78{,}8$) ergibt sich:

$$\log f = -0{,}357\ z^2 \sqrt{\Sigma c z^2}.$$

In unserem Fall, also bei einem 1–4wertigen Salz, finden wir nach der Ausrechnung der Summe Σcz^2 für den Koeffizienten der reinen Lösung:

$$\log f_0 = -4 \cdot 0{,}357 \sqrt{0{,}0431} = -0{,}09375,$$

$$f_0 = 0{,}6401;\quad f_0^2 = 0{,}4097.$$

Das Aktivitätsprodukt der Ionen einer gesättigten Lösung muß eine konstante Größe sein.

In der Kaliumjodat-Lösung muß infolgedessen die Löslichkeit des Thoriumjodats gegenüber einer wäßrigen Lösung ganz erheblich vermindert sein. Wir bestimmen daher die Aktivität der Ionen nur aus der Konzentration des Kaliumjodats und vernachlässigen hier das Thoriumjodat:

$$\log f = -0{,}357\sqrt{2 \cdot 0{,}01} = -0{,}05049,$$

$$f = 0{,}9435; \quad f^2 = 0{,}8902.$$

Nun vergleichen wir das Aktivitätsprodukt der Ionen des Thoriumjodats in der jodathaltigen und der rein wäßrigen Lösung. Daraus folgt für die gesuchte Löslichkeit $C = 6{,}78 \cdot 10^{-6}$, in genügender Übereinstimmung mit dem von uns analytisch bestimmten Werte von $7{,}83 \cdot 10^{-6}$.

Ferner haben wir sehr genaue, auf demselben Prinzip beruhende, potentiometrische Methoden zur Bestimmung von Lanthan, Thallium, Blei, Barium, Quecksilber und Silber ausgearbeitet, die in Kürze veröffentlicht werden.

Bukarest, Anorganisch-chemische Laboratorien der Universität und der Technischen Hochschule.

Potentiometrische Titrationen mit Kaliumjodat.

III. Mitteilung[1].

Die potentiometrische Bestimmung des Lanthans.

Von

G. Spacu und P. Spacu.

(Eingegangen am 13. Oktober 1943.)

In dem Werk „Physikalische Methoden der analytischen Chemie" von W. Böttger, III. Teil, sowie in der letzten Auflage des bekannten Werkes von Erich Müller „Die elektrometrische Maßanalyse" sind die bis heute ausgearbeiteten potentiometrischen Methoden für die direkte Bestimmung des Lanthans angegeben.

Auf Grund der Tatsache, daß La-Ionen unter bestimmten Bedingungen mit Kaliumjodat als Lanthanjodat[2] ($Lp = 5{,}9 \cdot 10^{-10}$) gefällt werden können, haben wir versucht, das Lanthan mit Kaliumjodat direkt zu titrieren. Da aber, wie auch im Falle des Thoriums, unsere Versuche mit verschiedenen Indikator-Elektroden zweiter Art nicht zu den erwünschten Ergeb-

[1] I. u. II. Mitteilung: Diese Z. **96**, 188 (1934); **128**, 226 (1947).

[2] Holzmann, M.: J. prakt. Chem. **75**, 321, 349 (1858); Schubert, A.: Dissertation, Bonn 1908; Harkins W. D. u. W. T. Pearce: J. Am. chem. Soc. **38**, 2679, 2693 (1916).

nissen führten, haben wir bei unseren Untersuchungen über potentiometrische Titrationen mit Kaliumjodat eine indirekte Methode ausgearbeitet. Diese beruht auf der Fällung des Lanthans mit Kaliumjodat im Überschuß als $La(JO_3)_3$ und dem nachherigen Zurücktitrieren des JO_3'-Überschusses mit Natriumthiosulfat nach unserer Methode[1].

Eine direkte Titration des Lanthans in Gegenwart des gebildeten Niederschlages ist nicht möglich, da das Natriumthiosulfat auch mit diesem reagiert und nicht nur mit dem Überschuß von Kaliumjodat.

Da die Löslichkeit des Lanthanjodats viel größer ist als diejenige von Thoriumjodat, so daß das erstere in sehr verdünnten Lösungen (0,005 m) gar nicht ausfällt, führen wir die Fällung von $La(JO_3)_3$ in Gegenwart von Alkohol durch.

Ausführung der Methode. In einem geeichten Meßkolben von 100 ml (20° C) wird die wäßrige Lanthansalzlösung (10 ml einer 0,005 m-Lanthannitratlösung) mit einem gemessenen Volumen (50 bzw. 60 ml) einer bekannten 0,01 m KJO_3-Lösung versetzt, so daß die JO_3'-Ionen im Überschuß sind; nachher wird mit Alkohol (40 bzw. 30 ml) bis zur Marke aufgefüllt. Der so gefüllte Meßkolben wird öfters umgeschüttelt und einige Zeit stehen gelassen, bis der gebildete Niederschlag sich auf dem Boden abgesetzt hat; sein Inhalt wird nachher durch ein trocknes quantitatives Filter filtriert. Aus dieser Lösung mißt man je 10 ml mit einer geeichten Bürette von 10 ml (in $^1/_{50}$ geteilt ab). Nach Hinzufügen von 100 ml Wasser, 1–2 g KJ und 5 ml 2 n Schwefelsäure wird der Überschuß von Kaliumjodat mit einer 0,1 m $Na_2S_2O_3$-Lösung nach unserer potentiometrischen Methode titriert[1].

Die Lanthannitratlösung wurde aus $La(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ pro analysi von E. Merck durch Wägen hergestellt.

Die Kaliumjodatlösung, die aus KJO_3 pro analysi von E. Merck durch Wägen hergestellt wurde, diente zur Bestimmung des Titers der Natriumthiosulfatlösung auf potentiometrischem Wege.

Einige Ergebnisse, die nach der von uns vorgeschlagenen Methode der potentiometrischen Titration erhalten wurden, sind in den beiden folgenden Tabellen angegeben.

Aus den 10 Tabellen, von denen mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum nur zwei veröffentlicht werden können, geht hervor, daß der Fehler der Methode viel kleiner (0,15%) ist, wenn die Fällung des Lanthanjodats in einer 40%igen alkoholischen Lösung erfolgt (Tabelle 2).

Das Verhältnis 1 : 6 für die Äquivalenz zwischen dem Jodat und dem Thiosulfat erhöht die Genauigkeit dieser neuen Methode, so daß sie besonders für die Bestimmung kleiner Lanthanmengen (0,007 g) mit Erfolg benutzt werden kann.

---

[1] Spacu P.: Bl. Soc. Stiinte Cluj 8, 399 (1936); Böttger, W.: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, III, S. 692 (1939).

Tabelle 1.

V ml	E Millivolt	dE/dV
0	+337	
0,5	334	
1,0	330	
1,5	325	
2,0	317	
2,4	305	80
2,5	297	130
2,6	284	1110 Max.
2,7	173	80
2,8	165	

Gefunden: 2,648 ml.
Berechnet: 2,632 ml.

Tabelle 2.

V ml	E Millivolt	dE/dV
0	+319	
0,5	315	
1,0	311	
1,5	302	
1,8	293	60
1,9	287	120
2,0	275	1110 Max.
2,1	164	80
2,2	156	

Gefunden: 2,049 ml.
Berechnet: 2,046 ml.

Die in den Tabellen angeführten Titrationen wurden mit einem Präzisions-Ionometer von der Firma LAUTENSCHLÄGER-München verfolgt, das die Ablesung der Potentiale mit einer Genauigkeit von 0,05 mV gestattet.

Bukarest, Anorganisch-chemische Laboratorien der Universität und der Technischen Hochschule.

Bestimmung von Phosphorsäure neben Vanadinsäure mit Magnesiamischung.

Von

Dr.-Ing. GERHARD HOLDER.

(Eingegangen am 16. November 1944.)

Bei der Analyse von Ferrovanadin, Erzen und Stählen läßt es sich nicht umgehen, die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure vorzunehmen. Über diese nicht ganz einfache Aufgabe ist vielfach berichtet worden. Neben zusammenfassenden Referaten über Arbeiten, die etwas weiter zurückliegen[1], wird neuerdings eine Schnellbestimmung von G. IWANTSCHEFF und A. MEUWSEN[2] angegeben. Die Abscheidung von Phosphorsäure nach dieser Methode neben einer größeren Menge von Vanadinsäure ist nicht quantitativ. Wird V_2O_5 nach HOLVERSCHEIT[3] zu V_2O_4 redu-

[1] Vgl. diese Z. **63**, 47 u. 124 (1923); **104**, 48 (1936). – TREADWELL: Lehrbuch der analytischen Chemie II. Bd., 11. Aufl. S. 264 (1937).
[2] Z. anorg. Chem. **251**, 45 (1943).
[3] Dissertation, Berlin 1890; vgl. diese Z. **35**, 81 (1896).

ziert, so ist die Verwendung einer Ammoniummolybdatlösung in großem Überschuß notwendig, die stärker ist als sonst üblich. Eine Unsicherheit besteht auch dann noch, da das Vanadylsalz durch anwesende Salpetersäure leicht wieder oxydiert und der nun vorliegende kleine V_2O_5-Gehalt mit der Phosphorsäure zusammen gefällt wird.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Alkalivanadat-, -phosphat-Salzgemischen. Bei der im folgenden vorgeschlagenen Arbeitsweise ist es belanglos, ob das Vanadin in vier- oder fünfwertiger Form zugegen ist. Vor allem läßt sich aber, was besonders heute geboten ist, das Ammoniummolybdat einsparen.

Es wurde gefunden, daß in Gegenwart von Weinsäure bei nachfolgender Ammoniakzugabe die blaue Farbe des Vanadylsulfats in Violett übergeht und daß in der nun vorliegenden komplexen Form das VanadinIV-oxyd auch mit Magnesiamixtur nicht mehr gefällt wird. Die violette Farbe bleibt nur dann auf längere Zeit erhalten, wenn der Luftsauerstoff ausgeschlossen oder die Lösung mit Hydrazinsulfat versetzt wird. Die Genauigkeit der Phosphatbestimmung leidet durch die sonst einsetzende Oxydation aber keineswegs, da auch die Vanadinsäure wegen offenbar stattgefundener Bildung eines komplexen Anions sich der Fällung entzieht.

Meist wird das Vanadin vor der Bestimmung des Phosphates in der vierwertigen Form zugegen sein, da es im Gang der Analyse naheliegt, vorhandene Arsensäure zuvor mit Schwefelwasserstoff zu fällen und einen Teil der Lösung zur Vanadinbestimmung durch Titration des VanadinIV-oxyds mit Kaliumpermanganat zu verwenden.

Arbeitsweise und Ergebnisse.

10 ml einer 2,5%igen Ammoniumphosphatlösung werden mit einer 0,4%igen Vanadinsäurelösung und 20 ml Schwefligsäurelösung versetzt. Nach dem Verkochen des Schwefeldioxyds gibt man 30 ml Magnesiamixtur, 30 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung und 5 g Weinsäure zu, erhitzt die Lösung zum Sieden und fällt $NH_4MgPO_4 \cdot 6\,H_2O$ durch Zusatz von konz. Ammoniaklösung.

Bei der Analyse in Spalte 4 der Tabelle wurde die Vanadinsäure nicht reduziert.

In der verwendeten Ammoniumphosphatlösung wurde zur Kontrolle der P_2O_5-Gehalt gleichfalls durch Fällung mit Magnesiamischung bestimmt (siehe Spalte 6).

Ohne die Zugabe von Weinsäure entstanden je nach der vorhandenen Vanadinsäuremenge stark streuende Auswagen von 0,24–0,35 g.

Die Arbeitsweise hat sich bei der Phosphatbestimmung in Natriumphosphat-, Natriumvanadat-, Natriumarsenat-Salzgemischen auch in Gegenwart von Tonerde bewährt. Die Nachprüfung auf eine allgemeinere Ver-

Tabelle.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	10 ml Ammoniumphosphatlösung + 5 g Weinsäure					10 ml Ammonium-phosphat-lösung
	+ 0.2 g V_2O_5 → V_2O_4	+ 0,5 g V_2O_5 → V_2O_4	wie (1) + Hydrazin-sulfat	+ 0,2 g V_2O_5	wie (1) + 1,0 g $Al_2(SO_4)_3$ + 18 H_2O	
Auswage g $Mg_2P_2O_7$	0,2136	0,2144	0,2152	0,2146	0,2132	0,2138
	0,2138	0,2147	0,2150	0,2132	0,2136	0,2126
	0,2143	—	0,2157	—	—	0,2120
	0,2137	—	—	—	—	—
	0,2145	—	—	—	—	—
Mittelwert:	0,2140	0,2146	0,2153	0,2139	0,2134	0,2128
% P_2O_5:	0,1365	0,1369	0,1373	0,1364	0,1361	0,1357

Anwendbarkeit dieser Methode, die nach der dem Verfasser zur Zeit zugänglichen Literatur zu urteilen noch nicht veröffentlicht ist, liegt nicht im Rahmen der durch betriebliche Gegebenheiten bestimmten Zielsetzung. Es ist durchaus möglich, daß bei der Untersuchung von Erzen, Stählen usw. eine doppelte Fällung reine Niederschläge liefert.

Vereinigte Aluminium-Werke A.-G., Lautawerk, Tonerdefabrik, September 1944.

Potentiometrische Titrationen mit Kaliumjodat.

VII. Mitteilung[1].

Die potentiometrische Bestimmung der l-Ascorbinsäure (Vitamin C).

Von

G. Spacu und P. Spacu.

(Eingegangen am 11. März 1944.)

Das Vitamin C (die l-Ascorbinsäure) wurde zum erstenmal von T. Reichstein, A. Grüssner und R. Oppenauer[2] synthetisiert; seine Konstitution wurde besonders durch die Arbeiten von F. Micheel und K. Kraft[3], R. W. Herbert, E. L. Hirst und Mitarbeiter[4], P. Karrer und Mitarbeitern[5] aufgeklärt. Es wurde gezeigt, daß das Vitamin C zu den Zuckern

[1] I. bis III. Mitteilung, diese Z. **96**, 188 (1934); **128**, 226, 229 (1947); die Mitteilungen IV bis VI sind in der Zeitschrift Bl. Sect. Sci. Acad. Roum. veröffentlicht.

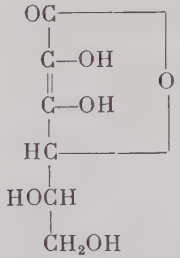
[2] Helv. Chim. Acta **16**, 561 (1933).

[3] Z. physiol. Chem. **222**, 235 (1933).

[4] Herbert, R. W., E. L. Hirst, E. G. V. Percival, R. J. W. Reynolds u. F. Smith: J. chem. Soc. London **1933**, 1270.

[5] Helv. Chim. Acta **16**, 302 (1933); Biochem. Z. **258**, 4 (1933).

Beziehungen hat, und zwar ist es das Lacton einer dehydrierten Pentaoxycarbonsäure. Wegen seiner therapeutischen Bedeutung ist das Vitamin C heute ein Handelsprodukt der organischen Großindustrie, die es teils syn-



Formel der Ascorbinsäure.

thetisch gewinnt, teils aus Naturstoffen in hoher Ausbeute auf technisch gangbaren Wegen herstellt.

Für die quantitative Bestimmung von Vitamin C in verschiedenen tierischen und pflanzlichen Materialien sowie in zahlreichen Arzneispezialitäten stehen uns zur Zeit biologische und chemische Methoden zur Verfügung.

Die biologischen Methoden beruhen auf der Heilung bzw. Verhütung von Skorbut des Meerschweinchens oder auf der Vermeidung einer Zahnschädigung bei Benutzung einer von Vitamin freien Kost.

Die chemischen Methoden beruhen alle auf der Bestimmung der Reduktionswirkung der l-Ascorbinsäure, da das Vitamin C wie andere Zuckerarten ein starkes Reduktionsvermögen besitzt.

Als oxydierende Substanz wird ein Farbstoff verwendet. Die ersten Bestimmungen dieser Art wurden von J. Tillmans[1] und seinen Mitarbeitern in möglichst neutraler Lösung durch Titration mit dem Redoxindikator 2,6-Dichlorphenolindophenol ausgeführt. Es wurden nachher verschiedene Methoden[2] vorgeschlagen, die zwar die Titration der Ascorbinsäure mit 2,6-Dichlorphenolindophenol nach Tillmans beibehielten, sich aber in der Extraktion, Enteiweißung und Vorbereitung der zu titrierenden Lösung unterscheiden. Da aber diese häufig benutzte Methode auch in saurer Lösung in Anwesenheit anderer Substanzen nicht ganz zuverlässig ist, wurde fortwährend nach Verbesserungen gesucht.

E. Martini und A. Bonsignore[3] geben eine neue Methode, die als Farbstoff Methylenblau verwendet, das bei starker Belichtung von l-Ascorbin-

[1] Z. Lebensm. **54**, 33 (1927); vgl. diese Z. **73**, 431 (1928). – Z. Lebensm. **56**, 272 (1928); vgl. diese Z. **78**, 315 (1929).

[2] Strohecker, R. u. R. Vaubel: Angew. Chem. **49**, 666 (1936); Kolessnik, A. A.: vgl. diese Z. **126**, 154 (1943); Stepp, W., J. Kühnau u. H. Schroeder: Die Vitamine und ihre klinische Anwendung, 4. Aufl. (1939); Vogel, H.: Chemie und Technik der Vitamine (1940); Gstirner, Fritz: Chemische Vitamin-Bestimmungs-Methoden, 2. Aufl. (1943).

[3] Biochem. Z. **273**, 170 (1934).

äure entfärbt wird. Dieselbe Methode wurde von anderen Forschern angewendet und verbessert[1].

Reine Ascorbinsäurelösungen können auch einfach in stark sauren Lösungen mit einer 0,1 bzw. 0,01 n Jodlösung in Gegenwart von Stärkelösung titriert werden[2].

Um eine leichtere Bestimmung des Umschlags bei der Titration zu ermöglichen, wurden verschiedene physikalisch-chemische Methoden vorgeschlagen. So wurde beispielsweise eine elektrometrische Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol von M. M. Kirk und D. K. Tressler[3] versucht. K. Schwarz[4] schlug die Titration mit dem Polarographen vor. Th. Guthe und K. K. Nygaard[5] bestimmten den Umschlag mit Hilfe einer Photozelle.

Im Jahre 1939 haben E. Schulek und I. Floderer[6] ein ferrocolorimetrisches Verfahren für die Bestimmung von Vitamin C in Obst und Gemüse angegeben. Als Oxydationsmittel wurde eine Lösung von Eisenammoniumalaun verwendet und das entstandene $Fe^{\cdot\cdot}$-Ion als α-α′-Dipyridylkomplex colorimetriert.

Im Jahre 1940 beschrieben E. Schulek, J. Kovács und P. Rozsa[7] eine bromatometrische Methode, die auf der Titration von Vitamin C mit einer Kaliumbromatlösung in Gegenwart von Kaliumbromid und Äthoxychrysoidin als Indikator beruht.

Nachdem die Versuche für die cerimetrische Titration der Ascorbinsäure unter Benutzung des Tri-o-Phenanthrolin-Ferro-Komplexes (Ferroin) als Redoxindikator nicht zu den erwünschten Ergebnissen führten, haben H. Leonhardt und W. Moeser[8] ein anderes Verfahren ausgearbeitet, das auf der Titration mit einer Chloraminlösung in Gegenwart eines Körnchens Kaliumjodid und Stärkelösung als Indikator beruht.

Da im allgemeinen die Bestimmungsmethoden von Vitamin C auf der leichten Oxydierbarkeit der Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen beruhen, haben wir die potentiometrische Bestimmung von Vitamin C mit einer Kaliumjodatlösung in Gegenwart von Kaliumjodid in saurer Lösung ausgearbeitet.

Diese Methode beruht also auf der Oxydation der Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure durch das frei gemachte Jod:

---

[1] Wachholder, K. u. H. Podesta: Z. physiol. Chem. **239**, 149 (1936); Lund, H. u. H. Lieck: Klin. Wchschr. **16**, 555 (1937); vgl. diese Z. **110**, 239 (1937). – Wahren, H.: Klin. Wchschr. **16**, 1496 (1937); Halačka, K.: vgl. diese Z. **126**, 154 (1943).

[2] Stevens, J. W.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **10**, 269 (1938).

[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 322 (1939).

[4] Diese Z. **115**, 164 (1939).

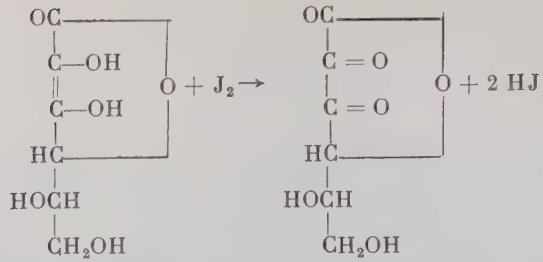
[5] J. Soc. chem. Ind. **57**, 1195 (1938); vgl. diese Z. **118**, 184 (1939/40).

[6] Angew. Chem. **52**, 615 (1939); vgl. diese Z. **121**, 17 (1941).

[7] Diese Z. **121**, 17 (1941).

[8] Diese Z. **122**, 3 (1941).

$$JO_3' + 5\ J' + 6\ H^{\cdot} \rightarrow 3\ J_2 + 3\ H_2O \qquad (1)$$



(2)

Der Jodüberschuß wird nachher mit einer Natriumthiosulfatlösung nach unserer potentiometrischen Methode zurücktitriert[1]:

$$J_2 + 2\ S_2O_3'' \rightarrow 2\ J' + S_4O_6'', \qquad (3)$$

In neutralen oder alkalischen Lösungen ist das Vitamin C sehr unbeständig, verhältnismäßig beständig dagegen ist es in sauren Lösungen. Deswegen haben wir bei unseren Bestimmungen mit Lösungen von reiner l-Ascorbinsäure in ausgekochtem Wasser, das mit Schwefelsäure oder Metaphosphorsäure angesäuert war, gearbeitet.

Da auch bei diesen Arbeitsbedingungen kleine Mengen der l-Ascorbinsäure doch oxydiert werden, haben wir eine Reihe von Bestimmungen mit jedesmal abgewogener fester Substanz ausgeführt.

Eine andere Reihe von Bestimmungen wurde mit den Handelsprodukten Cebion-Merck, Cantan-I. G. Farbenindustrie und Redoxon-Hoffmann-La Roche ausgeführt.

Die Ergebnisse wurden durch Titration mit einer 0,1 n Jodlösung nachgeprüft.

Ausführung der Methode.

I. Man löst 0,5 g l-Ascorbinsäure in ausgekochtem Wasser in einem geeichten Meßkolben von 100 ml, fügt nachher einige Tropfen 2 n Schwefelsäure oder 2%ige HPO_3-Lösung hinzu und füllt bis zur Marke mit ausgekochtem Wasser auf.

Aus dieser Lösung nimmt man mit einer geeichten Bürette von 10 ml (in $^1/_{50}$ ml geteilt) je 10 ml, fügt 1–2 g KJ, 1–5 ml 2 n H_2SO_4 und einen bestimmten Überschuß einer 0,1 m KJO_3-Lösung hinzu und titriert sofort den ausgeschiedenen Jodüberschuß mit einer 0,1 m $Na_2S_2O_3$-Lösung nach unserer potentiometrischen Methode (Tabelle 1)[2].

---

[1] Spacu, P.: Bl. Soc. Ştiinte Cluj 8, 399 (1936); Böttger, W.: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, III. Teil, S. 692 (1939).

[2] In den Tabellen sind die E-Werte in Millivolt angegeben, die Maxima von $\frac{dE}{dV}$ sind durch Fettdruck hervorgehoben.

Tabelle 1.

0 ml l-Ascorbinsäure-Lsg. + 14,5 ml 0,01 m KJO_3-Lsg. + 1,5 g KJ + 5 ml n H_2SO_4 [in den Verss. 1, 2 u. 4] oder 20 ml 2%iger HPO_3-Lsg. [in Vers. 3] + 80 ml H_2O.

V ml	Versuch 1		Versuch 2		Versuch 3		Versuch 4	
	E	$\frac{dE}{dV}$	E	$\frac{dE}{dV}$	E	$\frac{dE}{dV}$	E	$\frac{dE}{dV}$
0	+309		+307		+309		+309	
1	303		302		304		304	
2	292		291		294		294	
2,5	278		278		283		283	
2,6	272	60	272	60	279		280	
2,7	259	130	259	130	272	70	273	70
2,8	156	**1030**	160	**990**	259	130	261	120
2,9	147	100	148	120	152	**1070**	159	**1020**
3,0					144	80	148	110
Gefunden:	2,749 ml		2,749 ml		2,847 ml		2,849 ml	
Berechnet:	2,750 ml		2,750 ml		2,750 ml		2,750 ml	

II. Um eine Oxydation der wäßrigen Lösung von Vitamin C in dem Meßkolben zu vermeiden, haben wir es vorgezogen, für jede Bestimmung feste l-Ascorbinsäure abzuwägen. Die feste Substanz wird in den Titrierbecher, in dem sich ein bestimmter Überschuß einer 0,1 m KJO_3-Lösung, 1–2 g KJ und 1–5 ml 2 n Schwefelsäure befinden, gebracht und sofort mit einer 0,1 m $Na_2S_2O_3$-Lösung wie oben titriert (Tabellen 2 und 3, S. 237 u. 238).

Tabelle 2.

0,0502 g l-Ascorbinsäure + 14,5 ml 0,01 m KJO_3-Lsg. + 1,5 g KJ + 5 ml 2 n H_2SO_4 + 80 ml H_2O.

V ml	Versuch 5		Versuch 6		Versuch 7		Versuch 8	
	E	$\frac{dE}{dV}$	E	$\frac{dE}{dV}$	E	$\frac{dE}{dV}$	E	$\frac{dE}{dV}$
0	+301		+302		+296		+253	
1	296		296		290		246	
2	285		286		278		235	
2,5	272		271		265		222	
2,6	262	100	263	80	258		216	
2,7	235	270	241	220	239,5	185	205	110
2,8	150	**850**	146	**950**	152	**875**	105	**1000**
2,9	143	70	142	40	145	70	95	100
Gefunden:	2,742 ml		2,744 ml		2,746 ml		2,749 ml	
Berechnet:	2,739 ml		2,739 ml		2,739 ml		2,739 ml	

III. In derselben Weise verfährt man bei der Bestimmung der l-Ascorbinsäure in verschiedenen Handelsprodukten (Tabelle 4, S. 238).

Wie aus den Reaktionen (1) und (3) zu ersehen ist, vergrößert das Verhältnis 1 : 6 für die Äquivalenz zwischen dem Jodat und dem Thiosulfat die Genauigkeit dieser Methode.

Tabelle 3.

0,0500 bzw. 0,0501 g l-Ascorbinsäure + 14,5 ml 0,01 m KJO_3-Lsg. + 1,5 g KJ + 5 ml 2n H_2SO_4 [in den Verss. 9, 10] oder 2,5 ml 2 n H_2SO_4 [in Vers. 11] oder 1,5 ml 2n H_2SO_4 [in Vers. 12] + 80 ml H_2O.

V ml	Versuch 9 E	Versuch 9 dE/dV	Versuch 10 E	Versuch 10 dE/dV	Versuch 11 E	Versuch 11 dE/dV	Versuch 12 E	Versuch 12 dE/dV
0	+252		+307		+305		+304	
1	246		301		300		299	
2	236		290		288		288,5	
2,5	223		275		276		275,5	
2,6	217	60	267	80	269,5	65	270	55
2,7	206	110	244	230	258	115	260,5	95
2,8	106	**1000**	158	**860**	164	**940**	150	**1105**
2,9	96	100	152	60	151	130	138	120
Gefunden:	2,749 ml		2,744 ml		2,750 ml		2,750 ml	
Berechnet:	2,750 ml		2,744 ml		2,750 ml		2,750 ml	

Die in den Tabellen angeführten Titrationen wurden mit einem Präzisions-Ionometer von der Firma Lautenschläger-München verfolgt.

Falls die l-Ascorbinsäure aus dem Handel auch Dehydroform enthält, wie es gewöhnlich der Fall ist, muß man, um die gesamte physiologisch wirksame Menge von Vitamin C zu bestimmen, zuerst die oxydierte Form mit einem H_2S-Strom reduzieren. Der H_2S-Überschuß wird dann mit einem N_2-oder noch besser mit einem CO_2-Strom entfernt.

Tabelle 4.

1 Tablette „Cebion", „Cantan" bzw. „Redoxon" + 14,47 ml (Verss. 13, 14) bzw. 14,5 ml (Verss. 15, 16) 0,01 m KJO_3-Lsg. + 1,5 bis 2 g KJ + 5 ml 2n H_2SO_4 + 80 ml H_2O.

V ml	Versuch 13 1 Tabl. „Cebion" = 0,1036 g E	Versuch 13 dE/dV	Versuch 14 1 Tabl. „Cebion" = 0,1036 g E	Versuch 14 dE/dV	V ml	Versuch 15 1 Tabl. „Cantan" = 0,1722 g E	Versuch 15 dE/dV	Versuch 16 1 Tabl. „Redoxon" = 0,1403 g E	Versuch 16 dE/dV
0	+286,5		+288,5		0	+300		+289	
1	281		282,5		1	295		284	
2	267,5		269		2	284,5		275	
2,3	257		258		2,5	274		266	
2,4	249	80	249,5	85	2,6	270		262	
2,5	221	280	222	275	2,7	264,5		258	
2,6	131	**900**	132	**900**	2,8	257	75	251	70
2,7	124	70	124	80	2,9	241	160	238	130
					3,0	169	**720**	171	**670**
					3,1	140	290	133	380
Gefunden: ml	2,543		2,543			2,956		2,965	
Gefunden: g l-Ascorbinsäure	0,0514		0,0514			0,0475		0,0474	
Bestimmt mit Jod-Lsg.	0,0514		0,0514			0,0476		0,0475	

Bukarest, Anorganisch-chemische Laboratorien der Universität und der Technischen Hochschule.

Analytische Untersuchungen über das Thallium I-Ion.

Potentiometrische Bestimmung von Thallium I-Ion als Thallium-Calciumeisencyanid.

V. Mitteilung[1].

Von

RALUCA RIPAN und E. POPPER.

(Eingegangen am 13. Januar 1944.)

Die konduktometrische Untersuchung des Systems $Tl^{\cdot}$: $[Fe(CN)_6]^{''''}$ in wäßriger Lösung zeigt, daß je nach der Konzentration mehrere Kalium-Thallium-Eisencyanide entstehen, die aber ebenso wie das einfache Thalliumeisencyanid so löslich sind, daß sie nicht für eine quantitative Bestimmung des Thallium-Ions in Frage kommen.

Bei der Untersuchung desselben Systems in Gegenwart von Alkohol bemerkt man eine bedeutende Verringerung der Löslichkeit der homogenen Thalliumverbindung, so daß man einen Konzentrationsbereich feststellen kann, in dem sich nur die Verbindung mit dem Verhältnis 4 $Tl^{\cdot}$: 1 $[Fe(CN)_6]^{''''}$ bildet. Auf die Unlöslichkeit dieser Verbindung konnten wir eine konduktometrische Methode zur Bestimmung des Thallium-Ions mit Kaliumeisencyanid gründen[2].

Die Verbindung Thallium-Calciumeisencyanid ermöglichte infolge eines größeren Existenzgebietes und infolge einer schweren Löslichkeit in wäßrigen Lösungen eine neue konduktometrische Bestimmungsmethode des Thallium-Ions mit Kaliumeisencyanid in wäßriger Lösung und in Gegenwart von Calcium-Ion[3].

Das letzte konduktometrisch untersuchte System kann man auch potentiometrisch verfolgen, da man bei den Titrationen mit Kaliumeisencyanid sehr bequem eine Oxydations-Reduktions-Elektrode, gebildet von den zwei Ionen $[Fe(CN)_6]^{'''}$ und $[Fe(CN)_6]^{''''}$, und eine Platinindikatorelektrode benutzen kann.

Wenn man zu einer Lösung, die neben Thallium I-Ionen auch Calcium-Ionen und $[Fe(CN)_6]^{'''}$-Ionen enthält, tropfenweise eine Lösung von $K_4[Fe(CN)_6]$ zusetzt, so zeigt die Platinindikatorelektrode während der

[1] I. bis IV. Mitteilung, RIPAN, RALUCA u. E. POPPER: Gazz. chim. ital. **72**, 439 (1942); diese Z. **125**, 269 (1943); **127**, 173 u. 177 (1944).

[2] RIPAN, RALUCA u. E. POPPER: diese Z. **125**, 269 (1942).

[3] RIPAN, RALUCA u. E. POPPER: diese Z. **127**, 177 (1944).

Bildung der Verbindung $CaTl_2[Fe(CN)_6]$ kleine Veränderungen des Potentials an, während der Äquivalenzpunkt, der durch das Verhältnis $2\,Tl^{\cdot} : [Fe(CN)_6]^{''''}$ gegeben ist, durch einen beträchtlichen Sprung des Potentials gekennzeichnet wird. Dieses Verhalten haben wir zur Ausarbeitung einer potentiometrischen Methode zur Bestimmung von ThalliumI-Ion in wäßriger Lösung benutzt.

Ausführung der Bestimmung.

Zu der Lösung von ThalliumI-Salz, deren Konzentration zwischen 0,1 m und 0,05 m schwanken kann, fügt man gleiche Mengen einer ungefähr 0,1 m Lösung von Calciumnitrat und 1 ml einer $1^0/_{00}$igen Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ und titriert mit einer 0,1 m Lösung von $K_4[Fe(CN)_6]$. Als Indikatorelektrode benutzt man einen Platindraht. Während der Titration stellt man fest, daß die Potentiale sich rasch einstellen, so daß die Titration auch schnell durchzuführen ist. Da der Äquivalenzpunkt durch einen beträchtlichen Sprung des Potentials gekennzeichnet ist, wird die Methode sowohl bequem als auch genau, was aus den nachstehenden Tabellen, die Titrationen verschiedener Konzentrationen enthalten, ersichtlich ist.

Tabelle 1.

20 ml einer 0,1 m Thalliumacetat-Lösung + 20 ml einer etwa 0,1 m $Ca(NO_3)_2$-Lösung + 1 ml einer etwa $1^0/_{00}$ igen $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung wurden mit einer 0,1 m $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung titriert.

V ml	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$
0	— 481	
2	370; 372	
4	340; 352	
6	320; 330	
8	280; 290	
9	240; 250	
9,4	216; 228	180
9,6	199; 210	200 Max.
9,8	170; 190	195
10,0	160; 170,5	

Äquivalenzpunkt . . . . . 9,76 ml
Gefunden Thalliumacetat 0,025714 g/ml
Gefunden Thalliumacetat durch konduktometrische Messung . . . . 0,025690 g/ml
$\Delta = + 0{,}9\%$

Tabelle 2.

15 ml einer 0,1 m Thalliumacetat-Lösung + etwa 5 ml Wasser + 15 ml einer etwa 0,1 m $Ca(NO_3)_2$-Lösung + 1 ml etwa 1% iger $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung wurden mit einer etwa 0,1 m $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung titriert.

V ml	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$
0	— 520	
3	345; 362	
5	315; 327	
6	285; 292	
6,5	290; 270	
7,0	220; 230	210
7,2	198; 209	290 Max.
7,4	170; 180	240
7,6	152; 156	
7,8	140; 140	
8,0	130; 130	

Äquivalenzpunkt . . . . . 7,322 ml
Gefunden Thalliumacetat 0,025720 g/ml
Gefunden Thalliumacetat durch konduktometrische Messung . . . . 0,025690 g/ml
$\Delta = + 0{,}1\%$

Tabelle 3.

0 ml einer 0,1 m Thalliumacetat-Lösung + etwa 10 ml Wasser + 10 ml einer etwa ,1 m $Ca(NO_3)_2$-Lösung + 1 ml etwa $^0/_{00}$iger $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung wurden mit twa 0,1 m $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung titriert.

V ml	E Millivolt	dE/dV
0	— 510	
1	358; 369	
2	341; 350	
3	318; 327	
4	282; 290	90
4,2	270; 281	160
4,4	256; 265	170
4,6	248; 248	260
4,8	222; 222	320 Max.
5,0	190; 190	225
5,2	167,5; 167,5	170
5,4	150,5; 150,5	

Äquivalenzpunkt . . . . . 4,88 ml
Gefunden Thalliumacetat 0,025714g/ml
Gefunden Thalliumacetat durch konduktometrische Messung . . . . 0,025690 g/ml
$\triangle = + 0{,}09^0/_0$

Tabelle 4.

7 ml einer 0,1 m Thalliumacetat-Lösung + etwa 13 ml Wasser + 7 ml einer etwa 0,1 m $Ca(NO_3)_2$-Lösung + 1 ml etwa $1^0/_{00}$iger $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung wurden mit einer etwa 0,1 m $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung titriert.

V ml	E Millivolt	dE/dV
0	— 450	
1	350; 360	
2	319; 329	
2,5	290; 300	110
2,7	280; 289	190
2,9	245; 270	240
3,1	232; 246	310
3,3	200; 215	390 Max.
3,5	174; 176	260
3,7	146; 150	

Äquivalenzpunkt . . . . . 3,376 ml
Gefunden Thalliumacetat 0,025412 g/ml
Gefunden Thalliumacetat durch konduktometrische Messung . . . . 0,025690 g/ml
$\triangle = - 1{,}2^0/_0$

Timişoara (Rumänien), Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität von Cluj.

Bestimmung und Phosphattitration des Kobalt(II)-Ions durch Überführung in Ammoniumkobalt(II)-phosphat*.

Von

Hugo Krause.

Aschaffenburg, Privat-Laboratorium.

(Eingegangen am 11. April 1947.)

Bei Versuchen über Phosphattitration des Kobalt(II)-Ions, über die weiter unten berichtet wird, wurde Verfasser auf das zuerst von Ph. Direll[1] beobachtete Ammoniumkobalt(II)-phosphat geführt, das von seinem Entdecker durch Einwirkung eines sehr großen Überschusses von Phos-

* Über Phosphattitrationen vgl. diese Z. **126**, 404 (1944); **128**, 18, 99 (1947/8).

[1] Chem. N., **40**, 268 (1879).

phorsalz, Natriumammoniumhydrogenphosphat, unter Zusatz von Ammoniumhydrogencarbonat, auf kochend heiße Kobaltlösung erhalten wurde. DIRVELL weist schon darauf hin, daß durch Wägung des bei 100° getrockneten Ammoniumkobalt(II)-phosphats oder durch Verglühen dieses Salzes zu Pyrophosphat eine quantitative Bestimmung des Kobalts möglich ist. Später hat eine Reihe von Forschern sich mit der quantitativen Kobaltbestimmung durch Überführung in das erwähnte Doppelphosphat beschäftigt und auch versucht, dieses zu einer Trennung des Kobalts von Nickel zu benutzen.[1] In neuerer Zeit hat I. DICK[2] recht genaue Beleganalysen über die gewichtsanalytische Bestimmung des Kobalts in Form seines Ammoniumdoppelphosphats bekannt gegeben. Die späteren Bearbeiter des Themas haben das Ammoniumkobalt(II)-phosphat durch Fällung der kochend heißen Kobaltlösung mit Diammoniumhydrogenphosphat unter Zusatz von Ammoniak erhalten; sie stimmen darin überein, daß ein großer Überschuß an Phosphat nötig ist, den sie aber sehr verschieden hoch angeben. Der Mangel einer zuverlässigen Vorschrift, die eine sichere quantitative Abscheidung des Kobalt(II)-Ions in Form des Ammoniumkobalt(II)-phosphats ermöglicht, ist vielleicht der Grund, daß diese genaue und rasch ausführbare Kobaltbestimmung nicht die Beachtung gefunden hat, die sie wohl verdient. Verfasser hat nun im Anschluß an seine Phosphattitrationsversuche über Kobalt sich auch mit anderen Bestimmungsarten des Metalls durch Überführung in das Ammoniumkobalt(II)-phosphat befaßt; hierüber sei zunächst berichtet.

I. Qualitativer Nachweis des Kobalt(II)-Ions durch Überführung in Ammoniumkobalt(II)-phosphat, $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$.

Zur Ausführung dieser recht empfindlichen Reaktion wird die zu prüfende, annähernd neutrale oder durch Natronlauge nahezu neutralisierte Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und dann eine ebenfalls beinahe zum Kochen erhitzte Mischung aus zwei Vol. einer 6–7%igen Diammoniumhydrogenphosphatlösung und einem Vol. 10%igem Ammoniak unter Umschütteln oder Rühren zugesetzt. Man erhitzt unter ständigem Rühren weiter, wegen Stoßens der sich abscheidenden Fällung nunmehr besser im lebhaft kochenden Wasserbad. Ist die zu untersuchende Lösung farblos oder nur schwach rosa, gibt man etwa ein Viertel, ist sie deutlich rosa oder schon Johannisbeer-rot, etwa das Halbe bis Gleiche ihres Volumens an Reagenslösung hinzu. Bei Gegenwart von Kobalt tritt zunächst eine Blaufärbung auf, die dann in Lila umschlägt und darauf rasch einen violettroten, aus flimmernden Blättchen bestehenden Niederschlag abscheidet, über dem die klare

[1] HOPPE, JAMES: J. Soc. chem. Ind. **9**, 375 (1890); TATLOCK, C. S.: diese Z. **48**, 436 (1909).

[2] Diese Z. **82**, 406 (1930).

Flüssigkeit farblos ist, wenn genügend Reagens zur vollständigen Kobaltabscheidung angewandt worden ist. Diese Erscheinungen sind bei einem Gehalt von 10 mg Co in 100 ml Flüssigkeit noch ganz deutlich. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei etwa 3 mg Co in 100 ml Lösung; in diesem Fall ist die Blaufärbung erst in 2 cm dicker Schicht erkennbar und verschwindet beim Kochen rasch. Dann trübt sich die Flüssigkeit schwach und zeigt einen noch gerade erkennbaren Rosaton; läßt man sie wenige Minuten stehen, bildet sich ein violettroter Bodensatz. Gießt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlag auf ein kleines Papierfilter, sind auf diesem die rötlichen Kryställchen gut erkennbar. Man kann so noch 0,1 mg Co nachweisen. Die anfängliche Blaufärbung ist bei Gegenwart von Nickel- oder Kupfersalzen natürlich nicht wahrnehmbar, wohl aber erhält man immer den charakteristischen violettroten, krystallinischen Niederschlag.

Dieser bildet bei 104facher Vergrößerung flache Blättchen und kurze, doppelspatenförmige Stäbchen, die häufig kreuzweise oder zu kleinen Büscheln verwachsen sind. Bei nur ganz geringer Menge an Niederschlag sind die Kryställchen kleiner und zeigen seltener die kreuzförmigen Verwachsungen. Das so erhaltene Ammoniumkobalt(II)-phosphat ist in kaltem und namentlich in kochendem Wasser so gut wie unlöslich, ebenso in 5%iger Ammoniakflüssigkeit. Das getrocknete Salz erleidet beim Erhitzen bis auf 140° keine Veränderung; gegen 150° verliert es langsam Wasser, wobei die Färbung allmählich in sattes Blau übergeht. Bei nur wenig höherer Temperatur tritt auch Ammoniakabspaltung ein, so daß es nicht möglich ist, das Salz unzersetzt zu entwässern. Beim Glühen geht es, wie längst bekannt, in fahlblaues Pyrophosphat über. Das Ammoniumkobalt(II)-phosphat ist außer in starken Mineralsäuren auch in 25%iger Phosphorsäure, Ameisensäure und Essigsäure löslich.

II. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kobalt(II)-Ions.

Für eine sichere quantitative Abscheidung des Kobalts hat Verfasser als wesentlich befunden, daß die Bildung des violettroten Niederschlags einigermaßen rasch nach Zusatz der im vorigen Abschnitt genannten Mischung aus Diammoniumhydrogenphosphat- und Ammoniaklösung erfolgt. Dauert diese Abscheidung wesentlich länger als etwa eine Minute, vielleicht 5–10 Minuten, behält die Lösung über dem Niederschlag oft einen leichten Rosaton; die Kobaltfällung ist also unvollständig. Besonders trifft dies bei Gegenwart von Cl-Ionen zu. Eine rasche Fällung ist weniger von einem mehr oder weniger großen stöchiometrischen Überschuß an Diammoniumhydrogenphosphat abhängig als von der Konzentration dieses Salzes in der zu verarbeitenden Lösung zu Beginn und nach beendeter Fällung. In der Gesamtflüssigkeit, d. h. in der mit dem Reagens versetzten Lösung, soll die Konzentration nicht erheblich geringer als 1% sein und nach beendeter

Fällung noch ungefähr 0,5% an Diammoniumhydrogenphosphat betragen. Ist diese Bedingung erfüllt, genügt schon etwas weniger als die vierfache Menge vom Kobalt an Ammoniumphosphat zur sicheren quantitativen Abscheidung des Metalls. Diese Menge gibt JAMES HOPE[1] an; andere Autoren fordern die 10–20fache Salzmenge. Das Ausrühren des roten Niederschlags soll mit einem mit Gummihülse überzogenen Glasstab erfolgen, da sich an den Reibstellen Glas an Glas leicht etwas Niederschlag festsetzt. Nach dem Auftreten des roten Niederschlags wird noch ungefähr 5 Minuten weiter, immer bei nahe an 100°, gerührt. Man läßt dann heiß wenige Minuten absitzen, gibt noch etwas Ammoniaklösung hinzu und saugt heiß ab. Statt mit Ammoniumphosphatlösung zu waschen, was ein Nachwaschen mit mäßig verdünntem Alkohol erfordert, kann die Fällung einfacher nur mit 5%iger Ammoniaklösung gewaschen werden, bis die Reaktion auf Phosphat-Ion mit Magnesiamixtur ausbleibt. Die Molybdänreaktion verschwindet nicht ganz. Selbst in weitporigen Filtertiegeln geht das Auswaschen etwas langsam; besser sammelt man das Ammoniumkobalt(II)-phosphat auf einem gewogenen, in eine ganz kleine Nutsche eingelegten Papierfilter, auf dem der Waschprozeß sehr schnell verläuft. Das erste Filtrat vom Niederschlag gibt mit Schwefelammonium keine, die Waschflüssigkeit eine kaum wahrnehmbare Dunkelfärbung. Das Trocknen geschieht bei 115–120°; bei Mengen bis zu 0,3 g ist nach 30 Minuten bereits Gewichtskonstanz erreicht.

III. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kobalt-Ions bei Gegenwart einiger anderer Schwermetall-Ionen.

Hier interessiert vor allem die Kobaltbestimmung neben *Nickel*, das eine dem Kobaltdoppelsalz entsprechende Verbindung nicht bildet. Schon JAMES HOPE hatte festgestellt, daß trotz größeren Ammoniakgehalts der Fällflüssigkeit das Kobaltdoppelphosphat bei Gegenwart von Nickel nickelhaltig wird und daher die rohe Kobaltverbindung nach dem Auflösen in verdünnter Schwefelsäure abermals als nunmehr reineres Ammoniumkobalt(II)-phosphat umgefällt werden müsse. Vermutlich war auch diese zweite Fällung noch nicht völlig nickelfrei; die äußerst empfindlichen organischen Reaktionen auf Nickel, z. B. mit Dimethylglyoxim, waren damals noch nicht bekannt. Nach eignen Versuchen scheint es nicht möglich zu sein, aus kochend heißer Lösung abgeschiedenes Kobaltdoppelphosphat aus nickelhaltigen Lösungen nickelfrei abzuscheiden. Nur wenn die Kobaltverbindung bei Temperaturen um 60–50° herum bei reichlichem Ammoniakgehalt der nicht stark nickelhaltigen Lösung abgeschieden wird, *kann* die Fällung nickelfrei werden (Ausbleiben der Dimethylglyoxim-

[1] J. Soc. chem. Ind. 5. 375 (1890).

Reaktion). Das bei so niedriger Temperatur nur langsam gebildete Ammoniumkobalt(II)-phosphat ist jedoch nicht rein, sondern enthält auch wechselnde Mengen normales Kobalt(II)-phosphat, so daß auch bei Freisein von Nickel eine Umfällung des Niederschlags bei Siedehitze nötig ist.

Zur Bestimmung beider Metalle wurde daher erst das Nickel als Dimethylglyoxim-Verbindung gefällt. Dies gelingt bei Gegenwart von Kobalt nur dann quantitativ, wenn die angewandte Menge Dimethylglyoxim nicht nur Nickel, sondern auch Kobalt in die für letztgenanntes Metall sehr leicht mit tief braunroter Farbe lösliche Dimethylglyoximverbindung überführen kann. Die Nickelfällung geschieht am besten aus schwach essigsaurer Lösung; im Filtrat ist Kobalt erst durch Kochen mit Salpetersäure in den Ionenzustand überzuführen, bevor es als Ammoniumkobalt(II)-phosphat gefällt werden kann.

Für die nachstehend aufgeführten Analysen wurden Lösungen von reinem Kobalt(II)-chlorid mit 0,1006 g Co in 10,000 g Lösung (als Sulfat bestimmt) und reinem Nickel(II)-sulfat mit 0,1757 g Ni in 10,000 g Lösung (als Dimethylglyoximnickel, Ni-Gly, bestimmt) angewandt. Als „berechnete" Werte sind die auf Grund dieser Analysen für die abgewogenen Mengen der Lösungen errechneten Zahlen der beiden Metalle eingesetzt. Zur Phosphatfällung diente eine halbmolare, also 66 g/l Ltr. enthaltende Diammoniumhydrogenphosphatlösung, im folgenden kurz Phosphatlösung genannt; die Ammoniaklösung war 10%ig. Die zu analysierenden Lösungen wurden absichtlich meist weit über Notwendigkeit hinaus verdünnt. Um möglichst wenig Alkohol in die Flüssigkeiten zu bekommen, wurde das Dimethylglyoxim immer in der 40fachen Menge heißem, 80%igem Alkohol oder Methanol frisch gelöst. Das erste Analysenbeispiel sei ausführlich beschrieben.

1. Angewandt 4,402 g $CoCl_2$-Lösung, 0,707 g $NiSO_4$-Lösung. Gemisch auf 50 g verdünnt, mit wenig Natronlauge bis zur schwachen Trübung versetzt, diese mit eben zureichender Menge Essigsäure wieder beseitigt, 3 ml 20%ige Lösung von wasserfrei gerechnetem Natriumacetat hinzugegeben und nach Erwärmen auf ungefähr 80° mit einer warmen Lösung von 0,3 g Dimethylglyoxim in 13 ml 80%igem Alkohol gefällt. Nach einstündigem Stehen in gelinder Wärme wurde abgesaugt und mit möglichst wenig lauwarmem Wasser gut ausgewaschen. Das tiefbraunrote Filtrat wurde erst auf 60 g verdampft und so der Alkohol entfernt, dann 5 ml 65%ige Salpetersäure, von der ein kleinerer Teil durch das vorhandene Natriumacetat unwirksam wird, zugesetzt und 25–30 Minuten im Sieden erhalten. Schon zu Anfang des Kochens wird die zuerst stark gefärbte Lösung hellgelb und dann bald rosa. Dann wurde mit Natronlauge nicht ganz vollständig neutralisiert, wodurch die Lösung wieder einen etwas gelblichen Farbton annahm, zum Kochen erhitzt und mit einer heißen Mischung von 12 ml Phosphatlösung und 5 ml Ammoniakflüssigkeit unter Rühren versetzt. Weiter wird im lebhaft kochenden Wasserbad nach dem Auftreten der roten Fällung noch 5 Minuten länger unter Rühren erhitzt. Die weitere Behandlung des gefällten Ammoniumkobalt(II)-phosphats geschah gemäß den Angaben in Abschnitt II.

Gef.: 0,1415 g $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$, 0,0605 g Ni-Gly, entspr. 43,9 mg Co und 12,3 mg Ni. Ber.: 44,3 mg Co und 12,4 mg Ni.

2. Angewandt 4,297 g $CoCl_2$-Lösung, 1,565 g $NiSO_4$-Lösung. Arbeitsweise entsprechend 1.

Gef.: 0,1389 g $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$, 0,1370 g Ni-Gly, entspr. 43,1 mg Co und 27,8 mg Ni. Ber.: 43,2 mg Co und 27,5 mg Ni.

3. Angewandt 3,208 g $CoCl_2$-Lösung, 2,613 g $NiSO_4$-Lösung. Mischung auf 100 g verdünnt, Arbeitsweise entsprechend 1.

Gef.: 0,1040 g $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$, 0,2265 g Ni-Gly, entspr. 32,3 mg Co und 46,0 mg Ni. Ber.: 32,3 mg Co und 45,9 mg Ni.

4. Angewandt 2,001 g $CoCl_2$-Lösung, 2,607 g $NiSO_4$-Lösung. In dem auf 100 g aufgefüllten Lösungsgemisch wurde das Nickel in bekannter Weise in ammoniakalischer Lösung gefällt. Filtrat einschl. Waschwasser wurde auf 50 g zwecks Entfernung von Alkohol und Ammoniak verdampft und mit 3,5 ml Salpetersäure eine reichliche Stunde lang gekocht. Eher war die Zerstörung der organischen Stoffe nicht erreicht.

Gef.: 0,0643 g $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$, 0,2260 g Ni-Gly, entspr. 20,0 mg Co und 45,9 mg Ni. Ber.: 20,1 mg Co und 45,8 mg Ni.

5. Angewandt 3,592 g $CoCl_2$-Lösung, 1,088 g $NiSO_4$-Lösung; Arbeitsweise wie 4.

Gef.: 0,1171 g $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$, 0,0932 g Ni-Gly, entspr. 36,3 mg Co und 18,9 mg Ni. Ber.: 36,1 mg Co und 19,1 mg Ni.

6. Angewandt 0,236 g $CoCl_2$-Lösung, 5,298 g $NiSO_4$-Lösung. Verarbeitung der auf 200 g verdünnten Mischung entsprechend 1.

Gef.: 0,0080 g $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$, 0,4582 g Ni-Gly, entspr. 2,5 mg Co und 93,1 mg Ni. Ber.: 2,4 mg Co und 93,1 mg Ni.

7. Angewandt 0,337 g $CoCl_2$-Lösung, 4,920 g $NiSO_4$-Lösung. Genau wie 6. aufgearbeitet.

Gef.: 0,0108 g $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$, 0,4255 g Ni-Gly, entspr. 3,4 mg Co und 86,4 mg Ni. Ber.: 3,4 mg Co und 86,4 mg Ni.

Bei den beiden letzten Analysen trat beim Eindampfen der sehr stark verdünnten Dimethylglyoximkobalt-Lösung allmählich eine schwache Trübung und dann ein ganz leichter rötlicher Beschlag der Gefäßwandung ein, von dem die Flüssigkeit klar abgegossen werden konnte. Dieser Beschlag war Dimethylglyoximnickel. Nach dem Kochen der auf 15 g konzentrierten Lösung mit 2,5 bis 3 ml 65%iger Salpetersäure wurde nach annähernder Neutralisation mit Natronlauge mit einer Mischung aus 2 ml Phosphatlösung und 2 ml Ammoniakflüssigkeit in üblicher Weise gefällt. Bei diesen sehr geringen Kobaltmengen hatte die Fällung nicht das dichte, grobkrystallinische Aussehen wie sonst, sondern war lockerer, beinahe flockig. Nach dem Lösen der geringen Fällung in wenigen Tropfen heißer, 2%iger Salpetersäure gab die in bekannter Weise mit Dimethylglyoxim in ammoniakalischer Lösung angestellte Prüfung auf Nickel keinerlei Reaktion.

Weiter wurden noch Versuche zur Abscheidung von Kobalt in Form von Ammoniumkobalt(II)-phosphat bei Gegenwart von *Kupfer* gemacht, da dieses Ion unter den Abscheidungsbedingungen des genannten Phosphats, nämlich in ammoniakalischer Lösung, nicht mit ausfallen sollte. Ähnlich wie bei Nickel schlägt sich aber auch Kupfer mit dem Kobaltdoppelphosphat nieder, so daß diese Versuche erfolglos waren.

Leicht und genau läßt sich dagegen Kobalt bei Gegenwart von *Silber* in Form des Ammoniumkobalt(II)-phosphats von diesem Metall trennen. Silber geht bei der geschilderten Arbeitsweise überhaupt nicht in den Kobaltniederschlag. Zu den nachstehend angeführten Beleganalysen diente eine Kobalt(II)-nitrat Lösung mit 0,1267 g Co (als Sulfat bestimmt) in 10,000 g Flüssigkeit; außerdem eine Silbernitratlösung mit 0,1322 g Ag (als Chlorid

bestimmt) in 10,000 g Lösung. Die „berechneten" Werte sind ganz entsprechend wie bei den Kobalt/Nickel-Analysen ermittelt.

A. Angewandt 4,780 g $Co(NO_3)_2$-Lösung, 3,759 g $AgNO_3$-Lösung. Die Mischung wurde auf 30 g verdünnt und in üblicher Weise mit einer Mischung aus 6 ml Phosphatlösung und 5 ml Ammoniakflüssigkeit die Kobaltfällung vorgenommen. Im Filtrat wurde dann noch das Silber in bekannter Weise in Form seines Chlorids bestimmt.

Gef.: 0,1933 g $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$, 0,0670 g AgCl, entspr. 60,0 mg Co und 50,4 mg Ag. Ber.: 60,5 mg Co und 50,4 mg Ag.

B. Angewandt 7,804 g $Co(NO_3)_2$-Lösung, 0,574 g $AgNO_3$-Lösung. Wie A. aufgearbeitet.

Gef.: 0,3181 g $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$, 0,0103 g AgCl, entspr. 98,7 mg Co und 7,8 mg Ag. Ber.: 98,9 mg Co und 7,7 mg Ag.

C. Angewandt 1,166 g $Co(NO_3)_2$-Lösung, 11,865 g $AgNO_3$-Lösung. Mischung ohne weitere Verdünnung wie A. aufgearbeitet.

Gef.: 0,0476 g $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$, 0,2117 g AgCl, entspr. 14,8 mg Co und 159,3 mg Ag. Ber.: 14,8 mg Co und 159,0 mg Ag.

Gleich gute Ergebnisse erhält man, wenn zuerst das Silber aus dem Lösungsgemisch abgeschieden wird; die in den angegebenen Analysen gewählte Reihenfolge zeigt, daß die Kobaltbestimmung durch die Anwesenheit der Silber-Ionen nicht beeinflußt wird.

IV. Phosphattitration des Kobalt(II)-Ions.

Das Verfahren beruht auf der Ausfällung des Kobalts in Form des Ammoniumkobalt(II)-phosphats durch überschüssige Diammoniumhydrogenphosphatlösung und Rücktitration der nicht durch Kobalt verbrauchten Phosphatlösung mit Zinkchloridlösung, wie früher[1] schon beschrieben. Man läßt die abgemessene Kobaltlösung zu der in größerem Überschuß abgemessenen, mit Ammoniakflüssigkeit versetzten Diammoniumhydrogenphosphatlösung fließen, die im lebhaft kochenden Wasserbad erhitzt wird, so daß während des Zuflusses der Kobaltlösung keine erhebliche Abkühlung der Reaktionsflüssigkeit eintritt; nach rascher, unter Rühren erfolgter Bildung des roten Niederschlags wird noch fünf Minuten länger erhitzt, auf eine mit dünnem Filtrierpapier beschickte, möglichst kleine Nutsche oder auch auf ein Siebplättchen heiß rasch abgesaugt und etwa fünfmal mit je 2,5–3 ml heißem Wasser nachgewaschen. Bei größeren Niederschlagsmengen können bis je 4 ml Wasser benutzt werden; jedenfalls soll aber möglichst wenig Waschwasser zwecks Vermeidung stärkerer Verdünnung des Filtrats verwendet werden. Man läßt das heiße Waschwasser immer ungefähr 7–10 Sekunden auf dem Niederschlag stehen und saugt dann rasch ab. Zweckmäßig fängt man die Filtrate gleich in einem langen und weiten, vorher auf der Tarierwaage roh gewogenen Reagensglas auf, in dem man dann die Rücktitration gleich vornimmt.

[1] Diese Z. **128**, 99 (1948).

In der beschriebenen Ausführung liefert das Verfahren recht gute Ergebnisse; läßt man dagegen umgekehrt die Phosphatlösung zur Kobaltlösung fließen, sind die erhaltenen Werte schlechter und meist zu hoch.

Für die nachfolgend beschriebenen Beleganalysen wurde eine Diammoniumhydrogenphosphatlösung, nachfolgend wieder kurz Phosphatlösung genannt, benutzt, die in 10,00 ml 0,2082 g H_3PO_4 enthielt. Die Zinkchloridlösung enthielt ebenso 0,1999 g Zn, entspr. 0,2996 g H_3PO_4. Die Kobaltlösungen enthielten in je 10,00 ml: Chlorid 0,1070 g Co, Nitrat 0,1318 g Co, Sulfat 0,0680 g Co. Alle diese Werte sind gravimetrisch ermittelt worden. Die Ammoniaklösung war 10%ig. Die erste Analyse sei ausführlich wiedergegeben.

a) 10,00 ml Phosphat- und 2 ml Ammoniaklösung werden in zunächst bedecktem Bechergläschen im Wasserbad erhitzt, dazu nicht zu schnell 5,00 ml Kobalt(II)-chloridlösung. Pipettenspitze nicht zu nahe an die ammoniakalische Flüssigkeit, dann bildet sich nur an der *äußeren* Wandung der Spitze ein schwacher, unschädlicher blaugrüner Hauch durch Einwirkung von Ammoniak auf die Kobaltlösung. Das aufgefangene Gesamtfiltrat wurde mit etwas Essigsäure schwach angesäuert (kleines Lackmuspapierstückchen in der Flüssigkeit) und durch Zurückwägen des Reagensglases zu 30 g ermittelt, roh gerechnet eben so viel ml. Nun gibt man 10–15 Volumprozent von 30 ml, also 3–4,5 ml, 50%ige Essigsäure und ein Sechstel von 30 ml, also 5 ml, 50%ige, neutrale Ammoniumacetatlösung zum Gesamtfiltrat, erhitzt im lebhaft kochenden Wasserbad und titriert kochend heiß mit Zinkchloridlösung zurück. Verbrauch an Zinklösung 4,00 ml, entspr. 119,8 mg H_3PO_4; also für Co verbraucht 208,2–119,8 = 88,4 mg H_3PO_4, was 53,2 mg Co entspricht. Nach gravimetrisch festgestelltem Gehalt für 5,00 ml Kobaltlösung ber. 53,5 mg Co.

b) 20,00 ml Phosphat- und 4 ml Ammoniaklösung, 10,00 ml $CoCl_2$-Lösung. Verbrauchte Zinklösung 7,98 ml, Co gef. 106,6, ber. 107,0 mg.

c) 20,00 ml Phosphat- und 4 ml Ammoniaklösung, 5,00 ml $CoCl_2$-Lösung. Verbr. Zinklösung 10,94 ml, Co gef. 53,2, ber. 53,5 mg.

d) 5,00 ml Phosphat- und 1 ml Ammoniaklösung, 2,00 ml $CoCl_2$-Lösung. Verbr. Zinklösung 2,30 ml, Co gef. 21,2, ber. 21,4 mg.

e) 10,00 ml Phosphat- und 2 ml Ammoniaklösung, 5,00 ml Co $(NO_3)_2$-Lösung. Verbr. Zinklösung 3,27 ml, Co gef. 66,3 mg, ber. 65,9 mg.

f) 20,00 ml Phosphat- und 4 ml Ammoniaklösung, 10,00 ml $Co(NO_3)_2$-Lösung. Verbr. Zinklösung 6,55 ml, Co gef. 132,4, ber. 131,8 mg.

g) 10,00 ml Phosphat- und 2 ml Ammoniaklösung, 5,00 ml $CoSO_4$-Lösung. Verbr. Zinklösung 5,05 ml, Co gef. 34,3, ber. 34,0 mg.

Bei der Durchführung der nötigen Versuche hat mich meine Tochter Luise Krause bestens unterstützt.

Der Firma *Riedel-de Haen A. G.*, Seelze b. Hannover, sei auch hier für Überlassung reinsten Kobalt(II,III)-oxyds als Ausgangsmaterial für die nötigen Kobaltsalze, die sonst nicht beschaffbar waren, verbindlichst gedankt.

Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium im Flammenphotometer nach Riehm-Lange.

Von

Dr. Ing. H. Riehm, Augustenberg, Baden.

(Eingegangen am 20. September 1944.)

Bei Massenuntersuchungen der verschiedensten Materialien sind die Elemente Natrium, Calcium und Kalium oft in niedrigen Konzentrationen nebeneinander zu bestimmen. Die vorhandenen Methoden zur Bestimmung des Natriums sind weniger für Massenuntersuchungen geeignet und beruhen zumeist auf der Bestimmung als Natriummagnesiumuranylacetat[1]; zur Bestimmung des Kaliums verfügen wir schon über bessere Schnellmethoden, entweder colorimetrische oder sedimetrische[2], und für Calcium wird meist die Methode mit Oxalatfällung und anschließender Titration mit Permanganat angewendet[3]. Aber alle diese Methoden werden heutzutage in der Einfachheit der Durchführung weit überflügelt durch die direkte flammenphotometrische Bestimmung, die wohl die schnellste und eleganteste analytische Methode ist, die wir besitzen, und die sich, wie ich im folgenden zeigen werde, für die drei genannten Elemente ausgezeichnet eignet.

Bei der direkten flammenphotometrischen Bestimmung wird die zu messende Lösung mit Preßluft vernebelt und der Nebel einem Acetylen- oder Leuchtgasbrenner zugeführt. Mittels eines selektierenden Farbfilters wird das Licht der für die Messung geeigneten Wellenlänge isoliert und dessen Intensität unmittelbar mit Hilfe einer Photozelle oder eines Photoelements gemessen.

Es sind dafür 2 Apparaturen im Handel; von der Firma Zeiss wird die Apparatur nach Schuhknecht-Waibel[4] besonders für die Bestimmung von Kalium in den Keimpflanzenaschen[5] gebaut und von der Firma Dr.

[1] Nydahl, F.: Ann. d. Landw. Hochschule Schwedens **6**, 37 (1937); vgl. diese Z. **116**, 434 (1939); Fresenius H. u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, dritter Teil, Bd. Ia, S. 25 (1940).

[2] Riehm, H.: Pflanzenernährung u. Düngung A **39**, 28 u. 309 (1935); vgl. diese Z. **110**, 138 (1937); Fresenius R. u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, dritter Teil, Bd. Ia, S. 182 und 203 (1940).

[3] Fresenius R. u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, dritter Teil, Bd. IIa, S .241 (1940).

[4] Schuhknecht, W.: Angew. Chem. **50**, 299 (1937); vgl. diese Z. **112**, 353 (1938). – Waibel, F.: Z. techn. Phys. **19**, 394 (1938).

[5] Neubauer, H.: Die Keimpflanzenmethode (1939).

B. Lange die Apparatur nach Riehm-Lange[1] zur Bestimmung von Kalium in Bodenauszügen nach der Lactatmethode[2]. Beide Apparate unterscheiden sich im wesentlichen dadurch, daß die erste Apparatur eine Edelgas-Zelle verwendet, die eine Hilfsspannung verlangt, während die zweite Apparatur mit einem Selenphotoelement arbeitet, das einen direkten und stärkeren Strom erzeugt. Letzterer Apparat ist deshalb bedeutend einfacher und weniger anfällig für Störungen der elektrischen Meßanordnung. Beide Apparate arbeiten mit einer Genauigkeit von etwa 2–3%. E. Rauterberg und E. Knippenberg[3] gelang es, die Zeissapparatur so zu verbessern, daß man damit Kaliumbestimmungen mit einer Genauigkeit von 0,2% durchführen kann. Bei den im folgenden geschilderten Versuchen wurde nur die Apparatur nach Riehm-Lange angewendet; es wurde vorerst von der Erzielung einer größeren Genauigkeit als 2–3% abgesehen.

Die gesamte Apparatur ist in Abb. 40 wiedergegeben. Sie besteht aus folgenden Einzelteilen:

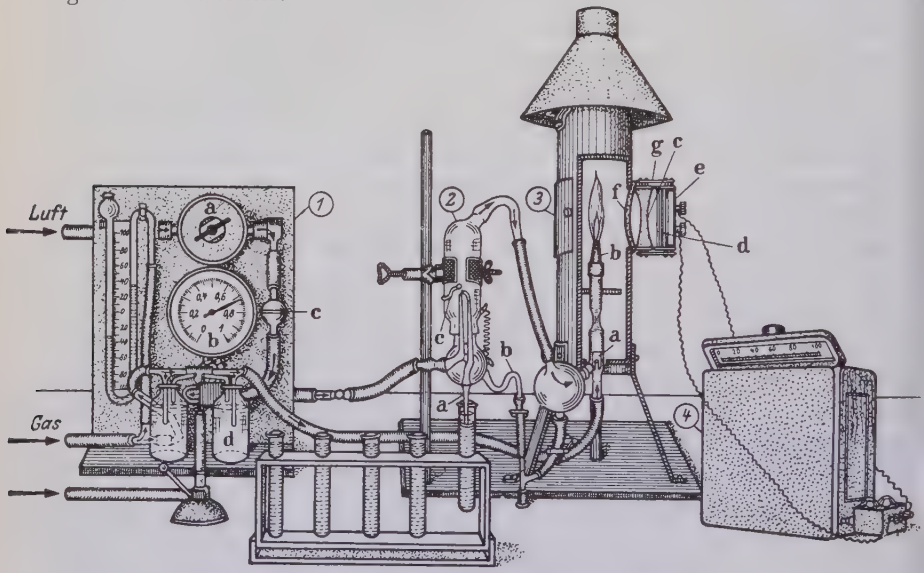


Abb. 40. Flammenphotometer nach Riehm-Lange.

1. Schaltbrett mit Manometer zur Messung des Preßluft- und des Acetylen- bzw. Leuchtgasdruckes und mit Druckregler,
2. Zerstäuber nach Rauterberg und Knippenberg,
3. Flammenphotometer nach Riehm-Lange,
4. Multiflex-Galvanometer nach Lange.

[1] Lange, B.: Colorimetrische Analyse, S. 49, 50 (1941).
[2] Riehm, H. Bodenkunde u. Pflanzenernährung **28**, 246 (1942); **36**, 109 (1945).
[3] Angew. Chem. **53**, 477 (1940); Bodenkunde u. Pflanzenernährung **20**, 364 (1941).

Die Preßluft wird einer Stahlflasche entnommen oder noch besser mit einem kleinen Kompressor erzeugt[1]. Ein Reduzierventil läßt den gewünschten Arbeitsdruck einstellen, und ein Druckregler (1a) hält ihn konstant. Er wird mit einem kleinen Manometer (1b) gemessen. Zwischen Druckregler und Zerstäuber ist eine Siebplatte (1c) geschaltet, um Staubteilchen zurückzuhalten.

Das Heizgas, Acetylen oder Leuchtgas, wird ebenfalls einer Stahlflasche bezw. dem Stadtnetz entnommen. Ein Reduzierventil gibt den gewünschten Arbeitsdruck, der mit Hilfe einer einfachen, leicht selbst herzustellenden Vorrichtung (1d) konstant gehalten wird. Der Gasdruck wird mit einem mit Wasser gefüllten U-Rohr-Manometer gemessen.

Zur Messung der Elemente wird die Capillare (2a) des Zerstäubers in die zu untersuchende Lösung getaucht. Die Zerstäubung erfolgt in wenigen Sekunden. Das Gerät benötigt nach erfolgter Zerstäubung keine Reinigung, da nur vernebelte Lösungen gemessen werden. Man muß jedoch darauf achten, daß die abfließende Lösung tropfenweise und nicht ruckweise aus 2b austritt. Wesentlich am Zerstäuber ist die über den Düsen befestigte Kugel (2c), die den Flüssigkeitsstrahl so steuert, daß er um die Kugel herumgezogen und sehr fein verteilt wird. Dadurch wird die Nebelbildung begünstigt.

Die genaue Stellung der Kugel muß man selbst durch Ausprobieren suchen. Neuerdings hat P. Lederle, Augustenberg, einen sog. „Ultrazerstäuber" herausgebracht, der mit festeingebauter Kugel und ebensolcher Ansaugdüse ausgestattet ist und kein besonderes Abflußrohr benötigt. Der Zerstäuber ist ein für allemal optimal eingestellt und bedarf keiner besonderen Justierung, seine Wirksamkeit ist sehr gut.[2]

Der Nebel wird über eine Glaskugel mit drei Tuben dem im Flammenphotometer befindlichen Gasbrenner zugeführt. Bei der Verbindung zwischen Kugel und Brenner darf sich kein Wulst bilden, an dem Flüssigkeitstropfen hängen bleiben können. Diese müssen ohne Stauung in die Kugel zurückfließen und werden von dort, zusammen mit der aus dem Zerstäuber austretenden Lösung, nach unten abgeleitet.

Das Heizgas wird dem Brenner von unten zugeführt. Die Düse des Brenners wurde von Rauterberg und Knippenberg mit einem Glasmantel (3a) geschützt, so daß der Nebel oberhalb der Düse in das Brennerrohr eintritt, wodurch eine Verengung der Düse durch sich etwa ausscheidende Salzkrystalle vermieden wird. Je nach dem Heizgas verwendet man Brenner mit

---

[1] Einen sehr geeigneten Kompressor liefert die Firma Rentsch, Eytra-Leipzig, unter der Bezeichnung: Hochdruckkompressoranlage Primus P R 36. Er kann direkt mit einem Druckregler bezogen werden.

[2] Lieferfirma für den Zerstäuber nach Rauterberg-Knippenberg ist die Firma Zeiss, Jena; Lieferfirma für den Zerstäuber nach P. Lederle ist die Firma Bender & Hobein, München, Lindwurmstr. 71.

verschieden weiter Düse. Für Acetylen hat die Düse nur 1 mm, für Leuchtgas 2–3 mm inneren Durchmesser. Oben am Brenner ist ein Brennerkopf (3b) aus Quarz oder Metall mit 5 mm Durchmesser befestigt. Der geeignete Luft- und Gasdruck muß jeweils selbst festgestellt werden. Als Anhalt sei angegeben, daß bei meiner Apparatur bei Anwendung von 0,5 atü Luftdruck und 70 mm Wassersäule Acetylendruck und bei Leuchtgas als Heizgas 0,7 atü Luft und 30 mm Wassersäule Leuchtgasdruck am günstigsten ist. Die gesamte Flamme soll etwa 90 mm und der innere Kegel 30 mm hoch sein. Der Brenner muß so hoch gestellt werden, daß der Brennerkopf beim Kondensor endigt, sodaß die Flamme im Kondensor ganz sichtbar ist.

Das Flammenphotometer (3) besitzt einen röhrenförmigen Schutzmantel, in dem die Flamme besonders ruhig brennt und der gleichzeitig als Lichtschutz wirkt, so daß für die Messungen kein verdunkelter Raum notwendig ist. Das Rohr im Dach des Gehäuses kann als Ableitung für die Verbrennungsgase benutzt werden. Seitlich ist ein Rohrstutzen angebracht, in dem sich ein großer Kondensor (3c), ein oder mehrere Filter zur Aussonderung der zu messenden Linien (3d) und das Selenphotoelement (3e) befinden.

Da sich die Empfindlichkeit des Selenphotoelementes bei der Erwärmung ändert, ist der Rohrstutzen von dem Metallgehäuse gut isoliert. Vor direkter Erwärmung schützt ein Asbestring (3f), vor Wärmestrahlen schützen geeignete Filter. Außerdem ist der Ansatzstutzen unterbrochen und ein Luftkühlungsring (3g), der gleichzeitig auch als Verdunkelungsring dient, aufgesetzt. Als Meßinstrument dient das Multiflex-Galvanometer (Type M G 3) nach Lange (4), das ja allgemein bekannt ist, so daß sich eine Beschreibung erübrigt. Ein Widerstandskasten rechts unten erlaubt die Messung auf die gewünschte Empfindlichkeit einzustellen. Bei den im folgenden beschriebenen Messungen wurde der Widerstandskasten ganz ausgeschaltet, es wurde also immer bei voller Empfindlichkeit gearbeitet. Bei entsprechender Einstellung dieses Widerstandes können auch Lösungen höherer Konzentration untersucht werden. Um die Messung im Sitzen zu ermöglichen, ist ein Spiegel angebracht. Man kann eine 100teilige Skala verwenden oder sich selbst Skalen mit direkter mg-Ablesung für die verschiedenen Elemente herstellen, die leicht in das Instrument einzuschieben sind.

Das Flammenphotometer wird mit einer Grundplatte mit einem Stab zur Befestigung des Zerstäubers geliefert, so daß die Entfernung vom Zerstäuber zum Brenner ein für allemal festgelegt ist.

Als Meßgefäße können die verschiedensten Schalen verwendet werden. Für eine Messung benötigt man nur wenige Milliliter Lösung. Ich verwende die Colorimeterröhrchen, die für die Lactatmethode gebräuchlich sind und die bei 25 ml eine Marke tragen[1]. Sie werden immer bis zum Rande gefüllt und so weit gehoben, daß die Capillare des Zerstäubers bis zur Marke

[1] Lieferfirma Walter Steger, Halle/Saale, Große Klausstraße 14.

eintaucht, wodurch eine konstante Eintauchtiefe gewährleistet ist. Sie sind besonders zu empfehlen, wenn man, wie wir später sehen werden, den Kalk ausfällen muß.

Im einzelnen wäre zu den Messungen vielleicht noch auf folgendes hinzuweisen:

Zu Beginn der Untersuchung wird zuerst die Luft und dann erst das Gas eingestellt, bei Beendigung der Messungen verfährt man umgekehrt. Der Gasstrom soll so eingestellt sein, daß etwas Gas aus beiden Flaschen des Druckreglers (1d) „perlt". Unter die Austrittsöffnungen des Gases wird ein Sparbrenner gestellt, der das Gas immer wieder anzündet.

Wird keine Meßlösung vernebelt, so verbindet man die Capillare des Zerstäubers durch einen Gummischlauch mit einem größeren Gefäß mit destilliertem Wasser.

Mit den Messungen beginnt man erst nach 5 Min. Einbrenndauer. Die Null-Stellung des Apparates wird mit der am Deckel des Multiflex befindlichen Rändelschraube, die Vergleichslösung mit dem Widerstandskasten auf einen bestimmten Wert eingestellt. Nach jeweils 10–20 Messungen kontrolliert man eine Lösung einer bekannten Konzentration und regelt gegebenenfalls mit den Widerständen ein.

Die Filter können, nach Entfernung des Photoelements, leicht ausgewechselt werden. (Anwendung von Klebwachs!). Schließlich sei noch angegeben, daß man 100 Messungen bequem in 20 Min. durchführen kann.

Bestimmungen in der Preßluft-Acetylenflamme.

Als Heizgas wurde zu den folgenden Versuchen zunächst Acetylen, dann Leuchtgas verwendet. Wie wir aus dem Folgenden ersehen werden, sind die Verhältnisse bei der Anwendung beider Gase grundverschieden, so daß eine getrennte Beschreibung der Versuche nötig ist.

1. Bestimmung des Natriums in der Acetylenflamme.

Zur Bestimmung des Natriums wurde ein sogenanntes Interferenzfilter der Firma Schott & Gen., Jena, mit der Bezeichnung FV 0589 benutzt. Es ist besonders für Licht der Wellenlänge 5900 Å durchlässig und erlaubt also, die gelbe Natriumdoppellinie von 5890/5896 Å zu messen. Da nur ein Filter mit einem Durchmesser von 50 mm beschafft werden konnte, während das Selenphotoelement ein Filter von 75 mm zuläßt, wurde es in einen dazu passenden Holzring gelegt. Bei Anwendung eines 75 mm großen Filters würde die Empfindlichkeit fast die doppelte sein.

Es wurden zunächst die in Tabelle 1 angegebenen reinen Natriumsalzlösungen gemessen. Zu den Messungen wurde eine 100teilige Skala angewendet. Der Abstand von Teilstrich zu Teilstrich ist auf dieser Skala 2 mm,

so daß also die Ablesegenauigkeit größer als ½ Teilstrich ist. Trotzdem wollen wir hier als Fehler- und Empfindlichkeitsgrenze 1 Teilstrich annehmen. Die Empfindlichkeit der Messungen beträgt dann, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, 0,05 mg Na_2O in 1000 ml. Es können bis 5 mg Na_2O in 1000 ml bestimmt werden. Der Ausschlag ist proportional dem Natriumgehalt und unabhängig von den Anionen der Lösung.

Tabelle 1.

Natriumbestimmung im Flammenphotometer nach Riehm-Lange unter Benutzung von Acetylen als Heizgas.

Interferenzfilter FV 0589,50 mm ∅; 0,8 atü Luft- und 70 mm Wassersäule Acetylendruck. Widerstand am Multiflexgalvanometer ganz ausgeschaltet, 100teilige Skala findet Verwendung.

mg Na_2O je 1000 ml	Ausschlag	mg Na_2O je 1000 ml	Ausschlag
0 als NaCl	0 Teilstr.	3,0 als NaCl	58,0 Teilstr.
0,05 ,, ,,	1,0 ,,	4,0 ,, ,,	77,0 ,,
0,2 ,, ,,	4,0 ,,	5,0 ,, ,,	95,0 ,,
0,5 ,, ,,	9,5 ,,	3,0 ,, Na_2SO_4	58,5 ,,
1,0 ,, ,,	19,0 ,,	3,0 ,, Na_2HPO_4	58,5 ,,
2,0 ,, ,,	39,0 ,,	3,0 ,, $Na_2C_2O_4$	58,0 ,,

Reine Kaliumchloridlösungen geben mit dem Natriumfilter auch einen geringen Ausschlag, der bei 10 mg K_2O 2 Teilstriche und bei 50 mg 10 Teilstriche beträgt. Ist aber gleichzeitig auch Natrium vorhanden, so hat das Kalium außer diesem direkten Einfluß noch die Eigenschaft, das von der Flamme ausgestrahlte Natriumlicht zu verstärken. Diese Verstärkung ist bis 1 mg K_2O so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Schon von 3 mg K_2O ab aber ist sie bedeutend, obwohl 3 mg K_2O mit dem Natriumfilter an und für sich nur einen Ausschlag von weniger als 1 Teilstrich geben. Die Verstärkung ist um so größer, je höher der Gehalt an Kalium und Natrium ist. In Abb. 41 sind die Korrekturen für drei verschiedene Kaliumchloridlösungen graphisch aufgetragen.

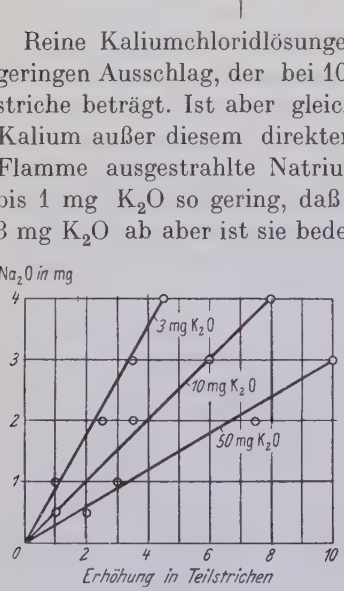


Abb. 41.
Erhöhung der Ausschläge bei der Natriumbestimmung durch Kaliumchloridlösungen von verschiedenem Gehalt.

Die Kurven geben die Korrekturen für eine bestimmte Menge Kalium und Natrium, die wir also bei der Natriumbestimmung in Anwesenheit von Kalium abzuziehen haben. Sie geben uns aber nur die Erhöhung durch die gegenseitige Beeinflussung der Linien. Es muß außerdem noch für den direkten Einfluß des Kaliums korrigiert werden, der aber, wie schon angegeben, nur sehr gering und dem Kaliumgehalt proportional ist.

Auch reine $CaCl_2$-Lösungen geben mit dem Natriumfilter einen Ausschlag, der zufälligerweise genau so groß ist wie der durch Kalium hervorgerufene, nämlich bei 10 mg CaO je 1000 ml 2 Teilstriche und bei 100 mg 20 Teilstriche. Im Gegensatz zu Kalium verstärkt aber das Calcium die Natriumlinien nicht. Ist sowohl Natrium als auch Calcium in Lösung, so sind die Ausschläge additiv, wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist. Auf dieser Tabelle sieht man ferner wieder die Beeinflussung von Na_2O auf K_2O, sowie die Beeinflussung bei Anwesenheit aller drei Kationen.

Tabelle 2.

Einfluß von Kalium und Calcium auf die Natriumbestimmung im Flammenphotometer nach Riehm-Lange unter Verwendung von Acetylen als Heizgas. Versuchsbedingungen vgl. Tabelle 1.

Die Lösung enthält in 1000 ml			Ausschlag in Teilstrichen		
mg Na_2O	mg K_2O	mg CaO	abgelesen	berechnet	Erhöhung der Ausschläge durch gegenseitige Verstärkung der Linien
0	20	0	4,8	—	—
0	0	100	20,0	—	—
2,0	0	0	39,0	—	—
2,0	20	0	47,5	43,8	3,7
2,0	0	100	59,0	59,0	0
2,0	20	100	67,5	63,8	3,7

Bei der Bestimmung von Natrium in Gegenwart von Calcium kann also bei Kenntnis des Calciumgehaltes korrigiert werden, im anderen Falle muß das Calcium vor der Natriumbestimmung als Oxalat ausgefällt werden. Bei dieser Ausfällung muß man aber darauf achten, daß man einen krystallinen Niederschlag erhält, da sonst Natrium und besonders Kalium absorbiert werden, worauf wir noch bei der Kaliumbestimmung zu sprechen kommen werden.

2. Bestimmung von Kalium in der Acetylenflamme.

Bei der Bestimmung von Kalium stand mir ein Interferenzfilter nicht zur Verfügung. Ich habe deshalb die verschiedensten Schottschen Farbfilter allein und in Kombination geprüft. Die Filter wurden nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt.

1. Sie müssen für die zu messenden roten Kaliumlinien von 7665/7699 Å gut durchlässig sein.
2. Sie müssen für Natrium- und Calciumlinien undurchlässig sein.
3. Sie müssen die Eigenschaft besitzen, die Wärmestrahlen möglichst quantitativ zu absorbieren.

Eine gute Durchlässigkeit für die roten Kaliumlinien und hohe Absorption für Natrium und Calcium zeigt das Rotfilter RG 8. Das Filter RG 9,

das auch geprüft wurde, besitzt eine ebenso große Durchlässigkeit für die Kaliumlinien und ist für die Calciumlinien noch etwas undurchlässiger. Da es aber die Wärmestrahlen nicht so quantitativ verschluckt wie das Filter RG 8, wurde von seiner Verwendung abgesehen. Ebensowenig eignete sich das Filter RG 10.

Als wärmeabsorbierende Filter wurden BG 3, BG 17, BG 19 und BG 20 geprüft. Vor allem war BG 19 in dieser Hinsicht sehr gut. Es absorbiert aber auch einen Teil der Kaliumlinien, sodaß dadurch die Empfindlichkeit der Kaliummessungen sehr abnimmt. Da die weiteren Versuche ergaben, daß das Filter RG 8 statt in der gewöhnlichen Schichtdicke von 3 mm in einer Stärke von 6 mm die Wärmestrahlen genügend gut zurückhält, ohne daß durch die Verdoppelung der Schichtdicke die Empfindlichkeit abnimmt, wurde von der Verwendung der BG-Filter abgesehen und zu den folgenden Versuchen nur das Filter RG 8 in 6 mm Schichtdicke und 75 mm Durchmesser benutzt. Die von W. Schuhknecht[1] empfohlene Kombination von BG 19, RG 8 und BG 3 hat sich bei meinen Messungen aus dem oben genannten Grunde nicht bewährt.

Wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, kann man etwa 0,1 bis 5 mg K_2O in 1000 ml bestimmen. Die Ausschläge sind nicht ganz proportional dem Kaliumgehalt. Sie steigen mit der Erhöhung des Kaliumgehaltes durch gegenseitige Verstärkung der Linien an. Ebenso wie die Natriumbestimmung ist auch die Kaliumbestimmung von den in der Lösung befindlichen Anionen unabhängig.

Tabelle 3.

Kaliumbestimmung im Flammenphotometer nach Riehm-Lange unter Verwendung von Acetylen als Heizgas.

Filter RG 8 in 6 mm Stärke und 75 mm ∅; die übrigen Bedingungen waren dieselben wie in Tabelle 1.

mg K_2O je 1000 ml	Ausschlag	mg K_2O je 1000 ml	Ausschlag
0 als KCl	0 Teilstr.	3,0 als KCl	56,0 Teilstr.
0,2 ,, ,,	2,0 ,,	4,0 ,, ,,	79,0 ,,
0,5 ,, ,,	7,0 ,,	5,0 ,, ,,	102 ,,
1,0 ,, ,,	15,0 ,,	3,0 ,, K_2SO_4	55,5 ,,
2,0 ,, ,,	36,0 ,,	3,0 ,, KH_2PO_4	56,5 ,,

Reine Natriumchloridlösungen ergeben bei Anwendung des Kaliumfilters nur einen sehr geringen Ausschlag, was bei dem weiten Abstand der Natrium- und Kaliumlinien und der selektiven Wirkung des Filters RG 8 auch zu erwarten war: Erst 50 mg Na_2O in 1000 ml geben einen Ausschlag von 1 Teilstrich, 1000 mg einen solchen von 10 Teilstrichen.

[1] Angew. Chem. **50**, 299 (1937).

Wie bei der Natriumbestimmung ist aber auch bei der Kaliumbestimmung eine indirekte Wirkung des Natriums vorhanden; bis 1 mg Na_2O ist diese Wirkung noch klein, von 3 mg an aber muß sie bei der Kaliumbestimmung berücksichtigt werden. In Abb. 42 sind die Korrekturen für drei Natriumchloridlösungen angegeben. Wir sehen daraus, daß dieser indirekte Einfluß von Natrium auf die Kaliumbestimmung noch größer ist als der von Kalium auf die Natriumbestimmung. Analog wie dort muß man also bei der Kaliumbestimmung in Anwesenheit von Natrium zunächst für den direkten und dann für den indirekten Einfluß korrigieren.

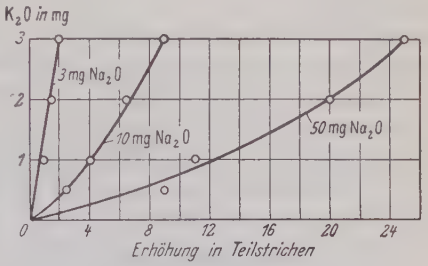


Abb. 42.
Erhöhung der Ausschläge bei der Kaliumbestimmung durch Natriumchloridlösungen von verschiedenem Gehalt.

Reine Calciumchloridlösungen geben mit dem Kaliumfilter einen ziemlich großen Ausschlag, wahrscheinlich, weil Calcium auch Linien im Ultrarot aussendet. 100 mg CaO ergeben einen Ausschlag von 2 Teilstrichen, 500 mg einen solchen von 12,5 Teilstrichen.

In Tabelle 4 sind die Versuche über den Einfluß von Natrium und Calcium auf die Kaliumbestimmung wiedergegeben.

Tabelle 4.

Einfluß von Natrium und Calcium auf die Kaliumbestimmung im Flammenphotometer nach Riehm-Lange unter Verwendung von Acetylen als Heizgas. Versuchsbedingungen vgl. Tabelle 3.

Die Lösung enthält in 1000 ml			Ausschlag in Teilstrichen		
mg K_2O	mg Na_2O	mg CaO	abgelesen	berechnet	Erhöhung der Ausschläge durch gegenseitige Verstärkung der Linien
0	10	0	0,2	—	—
0	0	500	12,5	—	—
2,0	0	0	36,0	—	—
2,0	10	0	42,0	36,2	5,8
2,0	0	500	49,0	48,5	0,5
2,0	10	500	54,0	48,7	5,3

Wir erkennen die gegenseitige Verstärkung der Linien bei Anwesenheit von Natrium, während bei der Anwesenheit von Calcium bei der Kaliumbestimmung die Ausschläge additiv sind.

Bei der Kaliumbestimmung in Anwesenheit von Calcium kann also, falls der Gehalt bekannt ist, korrigiert werden. Im anderen Falle muß man das Calcium ausfällen und kann dann erst die Kaliumbestimmung durchführen.

Die Ausfällung des Kalkes als Oxalat kann sehr einfach in den eingangs beschriebenen Colorimeterröhren durchgeführt werden. Die Lösung wird bis zur 25 ml-Strichmarke aufgefüllt, mit 2,5 ml 10%iger Oxalsäurelösung versetzt und umgeschüttelt. Man muß die Fällungsbedingungen so wählen, daß ein krystalliner Niederschlag entsteht, da kolloidale Calciumoxalatflocken große Mengen Natrium und besonders auch Kalium absorbieren können, wie ich früher gezeigt habe[1]. Fällt der Niederschlag krystallinisch aus, so brauchen wir weder abzufiltrieren noch zu zentrifugieren. Wir können schon nach einigen Minuten die sich klar absetzende Lösung direkt in der Colorimeterröhre messen. Kleinere Trübungen durch Calciumoxalat schaden dabei nichts. Die 10%ige Volumenerhöhung durch die Fällungslösung muß natürlich bei der Auswertung der Resultate berücksichtigt werden.

3. Bestimmung von Calcium in der Acetylenflamme.

Für die Bestimmung von Calcium hatte ich wieder ein Interferenzfilter der Firma Schott & Gen., Jena, zur Verfügung. Es ist bezeichnet mit FV 0616 und ist durchlässig für Linien der Wellenlänge 6160 Å. Man mißt damit also das orangegelbe Doppelband 6203/6182 Å. Der Durchmesser des Filters beträgt auch hier nur 50 mm, so daß bei einem 75 mm großen Filter die Empfindlichkeit der Reaktion die doppelte wird.

Wie man aus Tabelle 5 ersieht, ist die Empfindlichkeit etwa 2 mg CaO je 1000 ml. Es können bis zu 200 mg CaO je 1000 ml bestimmt werden.

Tabelle 5.

Calciumbestimmung im Flammenphotometer nach Riehm-Lange unter Verwendung von Acetylen als Heizgas.

Interferenzfilter FV 0616, 50 mm ∅; die übrigen Bedingungen wie in Tabelle 1.

mg CaO in 1000 ml	Ausschlag	mg CaO in 1000 ml	Ausschlag
0 als $CaCl_2$	0 Teilstr.	50 als $CaCl_2$	23,0 Teilstr.
10 ,, ,,	4,5 ,,	100 ,, ,,	45,0 ,,
20 ,, ,,	9,2 ,,	150 ,, ,,	68,0 ,,
30 ,, ,,	13,8 ,,	200 ,, ,,	90,0 ,,

Im Gegensatz zur Natrium- und Kaliumbestimmung wird die Calciumbestimmung durch Phosphorsäure beeinflußt. Während 100 mg SO_3 in 1000 ml keinen Einfluß ausüben, ist der Einfluß von 10 mg P_2O_5 je 1000 ml schon merklich und wird auch durch Zusatz von Salzsäure nicht kleiner. So gaben z. B. 100 mg CaO als $CaCl_2$ bei Abwesenheit von P_2O_5 einen Ausschlag von 45 Teilstrichen, bei Anwesenheit von 10 mg P_2O_5 43, von 30 mg P_2O_5 nur 37 Teilstriche Ausschlag. Dies schränkt natürlich die flammenphotometrische Bestimmung des Calciums etwas ein. Die Beein-

[1] Riehm, H.: Bodenkunde u. Pflanzenernährung **36**, 109 (1945).

flussung von P_2O_5 bei der Calciumbestimmung ist bekannt[1]. Sie wird von K. Nehring[2] bei der flammenphotometrischen Kaliumbestimmung in Bodenauszügen insofern ausgenutzt, als er zu den Bodenauszügen Monoammoniumphosphat hinzufügt und dann auf die Ausfällung des Calciums vor der Kaliumbestimmung verzichten kann.

Die durch Natrium erhaltenen Ausschläge sind beim Calciumfilter gering, obwohl das Calciumband in der Nähe der Natriumlinien liegt. Sie betragen bei 1000 mg Na_2O nur 6,5 Teilstriche. Dagegen sind die durch Kalium erhaltenen Ausschläge bedeutend und fast ebenso groß wie die durch Calcium erhaltenen. Günstig ist aber, wie aus Tabelle 6 zu ersehen ist, daß die Ausschläge additiv sind, also keine Erhöhung durch gegenseitige Beeinflussung der Linien stattfindet.

Bei der Calciumbestimmung in Anwesenheit von Kalium und Natrium kann man also bei bekanntem Gehalt an Kalium und Natrium korrigieren; man kann aber auch so verfahren, daß man zunächst die Summe von Calcium, Natrium und Kalium bestimmt, dann unter Vermeidung von Absorption von Kalium und Natrium den Kalk ausfällt und in der sich klar absetzenden Lösung die Summe von Kalium und Natrium ermittelt. Die Differenz der Ausschläge gibt dann den Calciumgehalt.

Tabelle 6.

Einfluß von Natrium und Kalium auf die Calciumbestimmung im Flammenphotometer nach Riehm-Lange unter Verwendung von Acetylen als Heizgas. Versuchsbedingungen vgl. Tabelle 5.

Die Lösung enthält in 1000 ml			Ausschlag in Teilstrichen		
mg CaO	mg Na_2O	mg K_2O	abgelesen	berechnet	Erhöhung der Ausschläge durch gegenseitige Verstärkung der Linien
0	1000	0	6,5	—	—
0	2000	0	12,5	—	—
0	0	20	9,5	—	—
0	0	100	37,5	—	—
100	0	0	45,0	—	—
100	1000	0	52,0	51,5	0,5
100	0	20	54,5	54,5	0
0	1000	20	18,0	16,0	2,0
100	1000	20	62,0	61,0	1,0

Bestimmungen in der Leuchtgasflamme.

R. Herrmann und P. Lederie[3] haben vorgeschlagen, bei der flammenphotometrischen Bestimmung des Kaliums das Acetylen durch Leuchtgas

[1] Török, T.: diese Z. **116**, 29 (1939) u. **119**, 120 (1940).
[2] Bodenkunde u. Pflanzenernährung **30**, 36 (1943).
[3] Bodenkunde u. Pflanzenernährung **30**, 189 (1943).

zu ersetzen, da das Acetylen nicht überall beschafft werden kann. Sie geben auch den eingangs geschilderten Druckregler an, der auf einen Vorschlag von Giesecke[1] zurückgeht. Die genannten Autoren weisen außerdem schon auf den Vorteil der geringeren Erwärmung des Selenphotoelements bei Anwendung der Leuchtgasflamme hin. Wie ich schon an anderer Stelle[2] zeigte, bringt der Ersatz des Leuchtgases durch Acetylen bei der Kaliumbestimmung weitere große Vorteile, die, wie wir aus dem Folgenden sehen werden, auch für die Natriumbestimmung Gültigkeit haben.

1. Bestimmung von Natrium in der Leuchtgasflamme.

Wie aus Tabelle 7 ersichtlich, ist die Empfindlichkeit durch den Austausch von Acetylen durch Leuchtgas kleiner geworden und beträgt nur noch etwa 0,2 mg Na_2O in 1000 ml. Die Ausschläge sind direkt proportional dem Na_2O-Gehalt. Wie spezielle Versuche zeigten, sind sie unabhängig von den Anionen der Lösungen.

Auch K_2O ergibt mit dem Natriumfilter einen Ausschlag, 10 mg 1 Teilstrich und 100 mg 6 Teilstriche. Im Gegensatz zur Acetylenflamme tritt aber hier keine Erhöhung durch Verstärkung der Linien ein, sondern die Ausschläge sind rein additiv, so daß also die Natriumbestimmung bei Anwesenheit von K_2O in der Leuchtgasflamme sehr genau durchführbar ist.

Die durch CaO hervorgerufenen Ausschläge betragen nur noch $^1/_6$ derjenigen in der Acetylenflamme. Eine gegenseitige Beeinflussung findet nicht statt, so daß bei Kenntnis des CaO-Gehaltes ohne weiteres korrigiert werden kann. Zur Kontrolle wird es günstig sein, den Kalk auszufällen und das Natrium nochmals in der abgesetzten klaren Lösung zu bestimmen.

Tabelle 7.

Natriumbestimmung im Flammenphotometer nach Riehm-Lange unter Benutzung von Leuchtgas als Heizgas. Einfluß von Kalium und Calcium.

Interferenzfilter FV 0589, 50 mm ⌀; 0,7 atü Luftdruck und 30 mm Wassersäule Leuchtgasdruck. Widerstand am Multiflexgalvanometer ganz ausgeschaltet; Verwendung einer 100teiligen Skala.

mg Oxyd als Chlorid in 1000 ml	Ausschlag	mg Oxyd als Chlorid in 1000 ml	Ausschlag
1,0 Na_2O	3,8 Teilstr.	10,0 K_2O	1,0 Teilstr.
3,0 ,,	11,5 ,,	100 ,,	6,0 ,,
5,0 ,,	19,0 ,,	100 CaO	3,5 ,,
10,0 ,,	37,0 ,,	1000 ,,	35,0 ,,
20,0 ,,	68,0 ,,		

[1] Giesecke, F., W. Rathje u. W. Krummel: Bodenkunde u. Pflanzenernährung **7**, 173 (1938).

[2] Riehm, H.: Bodenkunde u. Pflanzenernährung **36**, 109 (1945).

2. Kaliumbestimmung in der Leuchtgasflamme.

Die Empfindlichkeit der Kaliumbestimmung hat durch den Austausch von Acetylen durch Leuchtgas nicht abgenommen, wie aus Tabelle 8 ersichtlich ist. Die Ausschläge sind jetzt direkt proportional dem Kaliumgehalt. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Beeinflussung durch Na_2O wegfällt, und der durch CaO hervorgerufene Ausschlag jetzt nur noch $^1/_{10}$ des Ausschlags bei der Verwendung der Acetylenflamme beträgt. Es wird deshalb in den meisten Fällen möglich sein, die Kaliumbestimmung auch bei Anwesenheit von CaO ohne Ausfällung des Calciums durchzuführen, was z. B. für Bodenuntersuchungen eine sehr große Arbeitsersparnis bedeutet[1].

Ebenso wie bei der Natriumbestimmung üben die Anionen keinen Einfluß auf die Bestimmung von Kalium aus.

Tabelle 8.

Kaliumbestimmung im Flammenphotometer nach Riehm-Lange unter Benutzung von Leuchtgas als Heizgas. Einfluß von Natrium und Calcium.
Filter RG 8, 6 mm Stärke und 75 mm ⌀; die übrigen Bedingungen vgl. Tabelle 7.

mg Oxyd als Chlorid in 1000 ml	Ausschlag	mg Oxyd als Chlorid in 1000 ml	Ausschlag
0,5 K_2O	7,5 Teilstr.	10 Na_2O	0,1 Teilstr.
1,0 ,,	15,0 ,,	100 ,,	0,3 ,,
2,0 ,,	30,0 ,,	1000 ,,	1,0 ,,
3,0 ,,	45,0 ,,	100 CaO	0,2 ,,
4,0 ,,	60,0 ,,	500 ,,	1,0 ,,
5,0 ,,	75,0 ,,	1000 ,,	2,0 ,,
6,0 ,,	90,0 ,,	2000 ,,	4,0 ,,

3. Calciumbestimmung in der Leuchtgasflamme.

Die Empfindlichkeit der Calciumbestimmung in der Leuchtgasflamme ist nur gering, aber für manche Zwecke wohl noch ausreichend. Natrium

Tabelle 9.

Calciumbestimmung im Flammenphotometer nach Riehm-Lange unter Benutzung von Leuchtgas als Heizgas. Einfluß von Natrium und Kalium.
Interferenzfilter FV 0616, 50 mm ⌀. Die übrigen Bedingungen wie in Tabelle 7.

mg Oxyd als Chlorid in 1000 ml	Ausschlag	mg Oxyd als Chlorid in 1000 ml	Ausschlag
20 mg CaO	1,5 Teilstr.	100 mg Na_2O	0 Teilstr.
50 ,, ,,	3,0 ,,	1000 ,, ,,	1,5 ,,
100 ,, ,,	6,0 ,,	10000 ,, ,,	14,5 ,,
200 ,, ,,	12,5 ,,	10 ,, K_2O	1,5 ,,
300 ,, ,,	20,0 ,,	20 ,, ,,	3,0 ,,
500 ,, ,,	36,0 ,,	50 ,, ,,	8,0 ,,
1000 ,, ,,	75,0 ,,	100 ,, ,,	13,0 ,,

[1] Riehm, H.: Bodenkunde u. Pflanzenernährung **36**, 109 (1945).

und Kalium geben nur einen sehr geringen Ausschlag; die Ausschläge sind additiv, so daß bei deren Kenntnis korrigiert werden kann; noch besser ist es aber, eine Bestimmung vor und nach der Ausfällung des Kalkes durchzuführen. Einige Werte sind in Tabelle 9 (S. 261) zusammengestellt.

Auch beim Arbeiten in der Leuchtgasflamme ist eine Erniedrigung der Ausschläge durch Phosphorsäure in der schon geschilderten Größenordnung nachgewiesen worden. Das muß also bei der flammenphotometrischen Calciumbestimmung wohl beachtet werden.

Zusammenfassender Vergleich der in der Acetylen- und in der Leuchtgasflamme erhaltenen Ergebnisse.

Die Acetylen- und die Leuchtgasflamme unterscheiden sich in der Temperatur, die bei Acetylen bedeutend höher ist als bei Leuchtgas. Daher werden die Linien der Metalle in der Acetylenflamme stärker angeregt als in der Leuchtgasflamme. Wie man aus Tabelle 10 (S. 263) ersieht, ist bei Natrium die Anregung in der Acetylenflamme 5mal größer als in der Leuchtgasflamme, bei Calcium, dessen Linien noch schwerer anregbar sind, sogar 7,5mal größer. Bei Kalium ist die Empfindlichkeit dieselbe geblieben, was bedeutet, daß dessen Linien schon von vornherein leicht anregbar sind.

Kann man das Heizgas wählen und sind Natrium und Calcium in höherer Konzentration zu bestimmen, so wird man unbedingt Leuchtgas anwenden. Man vermeidet dadurch die gegenseitige Anregung der Natrium- und Kaliumlinien. Ist Calcium nur in niedriger Konzentration vorhanden, so muß die Acetylenflamme angewendet werden.

Ein Vorteil des Acetylens ist seine konstante Zusammensetzung. Nach Angabe der Stadtwerke ist aber auch die Zusammensetzung des Leuchtgases in Bromberg fast konstant; es liefert 4100 $\pm$ 100 WE. Ich nehme an, daß die Verhältnisse in anderen Städten ähnlich sind, so daß also auch die Leuchtgasflamme konstante Temperaturen haben wird. Wie sich Propan oder andere Heizgase verhalten, ist nicht geprüft worden.

Als Filter müssen vorläufig die in dieser Arbeit geprüften verwendet werden. Es gibt aber auch für Kalium schon ein Interferenzfilter, das ich leider noch nicht beschaffen konnte. Über diese neuartigen Filter der Fa. Schott gibt deren Merkblatt 76/81 eine kurze vorläufige Übersicht. Direkt einen Monochromator anzuwenden, ist hier nicht möglich, da dieser zuviel Licht verschluckt und die Bestimmung dadurch zu unempfindlich macht[1]. Ebensowenig können die von Yi Lung Liu[2] zur flammenphotometrischen Kaliumbestimmung angewendeten Dispersionsfilter nach Christiansen und Weigert[3] benutzt werden, da sie zu lichtschwach sind.

[1] Jansen, W. H., J. Heyes u. C. Richter: Z. pyhs. Chem. A **174**, 291 (1935).
[2] Dissertation, Berlin 1939.
[3] Denmark H. S. u. W. M. Cady: J. opt. Soc. Am. **25**, 330 (1935).

Die in Tabelle 10 angegebenen fetten Zahlen sind die Mengen, die in 1000 ml gerade noch einen lesbaren Ausschlag geben. Im allgemeinen kann das Hundertfache davon noch bestimmt werden. Das gilt aber nur bei Ausschaltung des Widerstands des Multiflexgalvanometers. Je nach der Einstellung dieses Widerstands können auch Lösungen einer beliebig höheren Konzentration gemessen werden, worauf ich schon eingangs hingewiesen habe.

Tabelle 10.

Zusammenfassung der Ergebnisse der flammenphotometrischen Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in der Acetylen- und in der Leuchtgasflamme.

Farbfilter für die Bestimmung von	Ein Ausschlag von 1 Teilstrich wird erzielt bei Anwendung von Acetylen (A) oder Leuchtgas (L) durch mg Oxyd/1000 ml						Gegenseitige Verstärkung der Linien in der	
	Na_2O		K_2O		CaO		Acetylenflamme	Leuchtgasflamme
	A	L	A	L	A	L		
Natrium (50 mm ⌀)	**0,05**	**0,25**	4,0	10	5,0	30	stark durch K_2O, nicht durch CaO	weder durch K_2O, noch durch CaO
Kalium (75 mm ⌀)	50	400	**0,07**	**0,07**	50	500	stark durch Na_2O, gering durch CaO	gering durch Na_2O, nicht durch CaO
Calcium (50 mm ⌀)	150	700	2,0	7,0	**2,0**	**15**	weder durch Na_2O, noch durch K_2O	

Die Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium wird natürlich auch durch einige andere Elementen beeinflußt, vor allem durch Lithium, Rubidium und Caesium, die aber wohl nur selten anwesend sein werden. Magnesium übt, wie eingehend geprüft wurde, keinen Einfluß aus, was auch vorauszusehen war, weil seine Linie bei 2852 Å liegt, und es außerdem von der Flamme wenig angeregt wird.

Zusammenfassung.

Nach eingehender Beschreibung des Flammenphotometers nach Riehm-Lange und seiner Anwendung werden Versuche zur Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium wiedergegeben.

Wesentlich bei den Bestimmungen sind die zu verwendenden Farbfilter. Für Natrium und Calcium wurden Interferenzfilter der Firma Schott & Gen. angewendet, für Kalium das Farbfilter RG 8 derselben Firma.

Die Messungen wurden sowohl in der Acetylenpreßluft- als auch in der Leuchtgaspreßluftflamme durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Man ersieht aus ihr die Empfindlichkeit der Messungen sowie die gegenseitige Beeinflussung der drei Elemente.

Die Leuchtgasflamme hat gegenüber der Acetylenflamme folgende Vorteile:

1. Der Einfluß von Calcium auf die Bestimmung von Natrium und Kalium ist kleiner geworden, so daß in gewissen Fällen auf die Ausfällung von Calcium vor der Natrium- bzw. Kaliumbestimmung verzichtet werden kann.

2. Die in der Acetylenflamme nachgewiesene gegenseitige Beeinflussung von Natrium und Kalium tritt in der Leuchtgasflamme nicht mehr auf.

Bei der Calciumbestimmung wird man aber in manchen Fällen doch noch die Acetylenflamme anwenden müssen, da die Calciumbestimmung in der Leuchtgasflamme unempfindlich ist.

Bei der Bestimmung von Natrium und Kalium stören die verschiedensten Anionen der Lösung nicht. Bei der Calciumbestimmung stören nicht die Sulfat-, dagegen die Phosphat-Ionen.

Beiträge zum Nachweis und zur Bestimmung von Eisen

Von

Univ.-Prof. Dr. N. D. Costeanu.

(Eingegangen am 29. Januar 1944.)

Zur raschen Bestimmung von Eisen, auch in sehr kleinen Mengen, können mit Erfolg die Farbflecke herangezogen werden, die EisenIII-Lösungen bekannter Konzentration auf mit KaliumeisenII-cyanid getränktem Filtrierpapier erzeugen.

Es werden folgende Materialien benötigt: 1. Vergleichslösungen mit bekanntem Eisengehalt; 2. Filtrierpapier; 3. KaliumeisenII-cyanid.

Das EisenIII-Ion reagiert in den Poren des Filtrierpapiers mit KaliumeisenII-cyanid unter Bildung des Niederschlages von Berlinerblau, wobei die Intensität der Färbung von der Konzentration der Ferrisalzlösung abhängt.

Herstellung der Vergleichslösungen. Es werden 2,905 g Ferrichlorid in 1 l Wasser gelöst. 1 ml dieser Lösung enthält 1 mg Eisen. Dies ist die eisenreichste Lösung I.

10 ml dieser Lösung werden mit 10 ml Wasser verdünnt und ergeben die Vergleichslösung II, in der je ml 0,5 mg Eisen enthalten sind. Derart kann man durch entsprechende Verdünnungen folgende Vergleichslösungen erhalten: Lösung I mit 1 mg, Lösung II mit 0,5 mg, Lösung III mit 0,25 mg, Lösung IV mit 0,1 mg, Lösung V mit 0,05 mg, Lösung VI mit 0,01 mg, Lösung VII mit 0,005 mg, Lösung VIII mit 0,001 mg Eisen je ml.

Man kann natürlich auch andere Lösungen mit dazwischenliegendem Eisengehalt herstellen.

Herstellung des Reagenspapiers. Filtrierpapier wird in Streifen geschnitten und mit Kaliumferrocyanidlösung getränkt. Es wird 1 g Salz in 100 ml Was-

ser gelöst und die Lösung in eine Porzellan- oder Glasschale gegossen, so daß der ganze Boden bedeckt ist. Hierauf wird das Filtrierpapier derart auf den Boden der Schale gelegt, daß sich darunter keine Luftblasen bilden. Man bewegt die Schale einige Minuten, um das Papier gleichmäßig zu tränken, dann gießt man die überstehende Lösung ab und läßt das getränkte Papier in der Schale an der freien Luft oder im Trockenschrank trocknen. Besonders geeignet ist ein glattes Filtrierpapier.

Vergleichsreihe. Man läßt aus einer Bürette (ml-Teilung) auf das vorbereitete Reagenspapier je einen Tropfen aus jeder Vergleichslösung fallen. Man kann so 8 verschiedene Farbflecke entsprechend den 8 verschiedenen Vergleichslösungen erhalten. 1 ml der üblichen Büretten gibt 20 Tropfen, demnach befindet sich in einem Tropfen $^1/_{20}$ des Eisengehalts je ml der Vergleichslösungen.

Die erzeugten Farbflecke sind sehr kennzeichnend und leicht voneinander zu unterscheiden. Ihre Farbe ist blau, die Form rund oder eiförmig, umgrenzt von einem dünnen gelben Ring. An der Luft sind sie beständig und daher lange haltbar.

Ein Lichtbild kann nur in begrenztem Maße die Farbe und Eigentümlichkeiten der Flecke wiedergeben.

Mit fortschreitender Verdünnung (beginnend mit der Vergleichslösung V) geht die Deutlichkeit zurück. Mit der Vergleichslösung VI erhaltene Farbflecke können nur noch in der Durchsicht beurteilt werden. Dieses ist die Grenze der Methode zur Erkennung und Bestimmung von Eisen.

Arbeitsweise. Die zu untersuchende Substanz wird in entsprechenden Säuren mit einem Oxydationsmittel erwärmt, um das Eisen als dreiwertiges Ion in Lösung zu bringen. Die erhaltene Lösung wird im Meßkolben zu einem bestimmten Volumen verdünnt; davon wird dann ein Teil in eine Bürette (ml-Teilung) gebracht. Man läßt nun aus der Bürette einen Tropfen auf das Reagenspapier fallen. Der auf dem Papier erhaltene Farbfleck wird mit der Vergleichsreihe verglichen und der Farbfleck mit gleicher Intensität ermittelt. Man findet so den Eisengehalt je Tropfen Lösung, das Zwanzigfache davon ist in 1 ml enthalten. Das Volumen der zu untersuchenden Lösung ist bekannt, und somit ist es leicht, den Gesamtgehalt an Eisen zu errechnen.

Beispiel. Von einem Schwefeleisen mit 49,05% Eisengehalt wurden 0,5 g eingewogen und durch Kochen mit Salzsäure und Kaliumchlorat in eine Eisenchloridlösung übergeführt; man filtriert und füllt das Filtrat mit Wasser zum Liter auf. Ein Tropfen dieser Lösung ergibt auf dem Reagenspapier einen Farbfleck, der dem Farbfleck Nr. 3 der Vergleichsreihe entspricht. Somit sind 0,250 mg Eisen in 1 ml, also 250 mg in der gesamten Lösung enthalten, was 50% Eisen in der Einwage ergibt. Das Ergebnis kommt dem wahren Eisengehalt so nahe, daß man dieses kurzhandige Verfahren für orientierende Untersuchungen verwenden kann.

Über Methoden zur titrimetrischen Bestimmung von Kieselsäure.

Von

Dr. Georg Halfter.

(Eingegangen am 25. September 1947.)

Zur analytischen Bestimmung der Kieselsäure sind titrimetrische Methoden nur wenig in Anwendung. Lediglich die Abscheidung des Siliciums als Kalium- oder Bariumsilicofluorid mit anschließender Titration dieser Salze durch Natronlauge ist in der Literatur des öfteren beschrieben worden [1, 2]. Hingegen ist die Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure in Gegenwart von Schwefelsäure oder durch Eindampfen mit starken Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure und nachträgliche Filtration und Glühung sehr genau gewichtsanalytisch zu ermitteln. Die Schnelligkeit und Genauigkeit der gravimetrischen Bestimmung ist durch die Anwendung von Überchlorsäure als Abscheidungsmittel auch kaum zu überbieten. Nach neueren Untersuchungen ist eine Fällung der Kieselsäure auch mit organischen Stoffen wie z. B. Gelatine, Albumin oder Casein möglich. Durch den Zusatz dieser Stoffe wird die Kieselsäure nach kurzem Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad quantitativ abgeschieden. Trotz dieser Verbesserungen wären aber einfach auszuführende, titrimetrische Methoden infolge ihrer Eignung für Reihenuntersuchungen, wie sie in Betriebslaboratorien häufig vorkommen, auch für die Bestimmung der Kieselsäure erwünscht. Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, Möglichkeiten zu finden, die Kieselsäure auf einfache Weise titrimetrisch zu erfassen.

Nach Siegel [3] läßt sich die Menge an Alkalifluoriden in einer Lösung, die außer Alkali- und Ammoniumsalzen keine anderen Ionen enthalten darf, in der Weise bestimmen, daß zu der neutralen Lösung frisch gefälltes, neutrales Kieselsäuregel im Überschuß zugesetzt und nach Zugabe von Methylrot als Indikator mit 0,1 n Salzsäure titriert wird. Folgende Reaktionsgleichung liegt dieser Titration zugrunde:

$$6\,NaF + SiO_2 + 4\,HCl = Na_2SiF_6 + 2\,H_2O + 4\,NaCl.$$

Wie aus dieser Gleichung hervorgeht, läßt sich nach dieser Methode auch die Menge an Kieselsäure ermitteln, wenn Natriumfluorid im Überschuß angewendet und auf die gleiche Weise titriert wird. Nach Kolthoff [4] ist Methylrot für die Titration der Alkalifluoride nach dieser Arbeitsweise wenig geeignet, da jene bereits sauer auf diesen Indikator

reagieren sollen. Die eigenen Versuche, die Methode SIEGEL zur Bestimmung von Kieselsäure zu benutzen, wurden folgenderweise durchgeführt:

Eine 1%ige Lösung von Natriumfluorid wurde mit einigen Tropfen Kongorotlösung versetzt und durch Zutropfen von 0,1 n Salzsäure auf einen p_H-Wert von 3,7 eingestellt (Indikatorfarbe blaurot). Danach wurden neutrale Natriumsilicatlösungen mit bekanntem Gehalt an SiO_2 zugefügt und nach dem Durchmischen mit 0,1 n Salzsäure auf denselben Farbton titriert. Zu Anfang der Titration wird die Säure rasch verbraucht, aber am Ende erfolgt die Einstellung langsam und der Farbumschlag auf Rotblau ist nicht scharf. Durch Temperaturerhöhung läßt sich eine schnellere Endpunktsbestimmung erreichen, dabei wird aber der p_H-Wert der Natriumfluoridlösung wesentlich verschoben, so daß man einen anderen Indikator anwenden müßte. Für eine genauere SiO_2-Bestimmung nach dieser Methode, die am Endpunkt eine verhältnismäßig geringe Änderung des p_H-Wertes aufweist, wäre die Anwendung elektrometrischer Methoden zur p_H-Bestimmung sehr angezeigt. Möglicherweise werden aber durch Verwendung von Kaliumfluorid an Stelle des Natriumsalzes bessere Ergebnisse erzielt, da das entstehende Kaliumsilicofluorid infolge seiner geringen Löslichkeit in mit KCl gesättigtem Wasser andere p_H-Werte ergibt. Da aber keine entsprechenden Chemikalien zur Verfügung standen, konnten diese Versuche nicht weiter fortgeführt werden, sondern es wurde nach anderen Möglichkeiten zur titrimetrischen Bestimmung der Kieselsäure gesucht.

Bekanntlich ist die Kieselsäure bei normaler Temperatur nur äußerst schwach dissoziiert, deshalb ist auch eine direkte Titration mit Lauge, infolge des hohen p_H-Wertes im Äquivalenzpunkt sehr ungenau. Wie aus den in dieser Richtung durchgeführten Versuchen hervorgeht, muß man bis zu einem p_H-Wert von etwa 12,5 titrieren, um den Endpunkt zu erreichen. Für diese extremen Werte fehlen aber wieder geeignete Indikatoren, die ein enges Umschlagsintervall besitzen. Zudem ist auch der Blindverbrauch an Lauge sehr hoch. Im Laufe der weiteren Versuche wurde gefunden, daß man nach Zusatz von großen Mengen an Erdalkalichloriden, wie Barium- oder Calciumchlorid, die Menge an Kieselsäure durch Titration mit Lauge ziemlich genau erfassen kann. Die im alkalischen Bereich beständigen Erdalkalisilicate sind infolge ihrer geringen Löslichkeit und durch den starken Überschuß an Erdalkali-Ionen wesentlich schwächer dissoziiert als die Alkalisilicate. Zur Ermittlung der quantitativen Verhältnisse bei dieser Titrationsmethode wurden Natriumsilicatlösungen als Modellsubstanzen verwendet. Diese waren durch Auflösen von gefälltem und bei 135°C getrocknetem Siliciumdioxyd in heißer Natronlauge und nachträgliche Neutralisation mit Salpetersäure erhalten worden. Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, daß bei Anwendung von 0,1 n $Ba(OH)_2$-Lösung als Titrierflüssigkeit und Zusatz von einem großen Überschuß an Barium- oder Calciumchlorid bis zum p_H-Wert von 10,8 (Umschlagsgebiet von Nitramin) die Hälfte der

theoretischen Menge an Lauge verbraucht wird. Bei diesem p_H-Wert ist also noch das saure Erdalkalisilicat vorhanden. Dagegen wird bei Anwendung von Tropäolin O als Indikator die theoretische Menge an Barytlauge verbraucht. Demnach liegt der Äquivalenzpunkt bei dem p_H-Wert von 11,2. Daß für die Lage dieses Punktes auch die Konzentration der Erdalkalichloride eine Rolle spielt, ist einleuchtend. Die Endpunktsbestimmung ist aber infolge der zunehmenden Trübung, die im Verlauf der Titration auftritt, nicht sehr genau, da eine teilweise Adsorption des Indikators an den Niederschlag stattfindet und die Umschlagsfarbe nicht gut wahrnehmbar ist. Außerdem wird bei raschem Zufließen der Titrierflüssigkeit infolge des Einschlusses von nicht umgesetzter Kieselsäure ein zu geringer Verbrauch an Lauge festgestellt. Diese Schwierigkeit läßt sich dadurch umgehen, daß man zu der neutralen Lösung nach dem Zusatz von großen Mengen an Barium- oder Calciumchlorid einen gemessenen Überschuß an Lauge zufügt und diesen nach der Filtration zurücktitriert. Auf diese Weise läßt sich der Verbrauch wesentlich genauer ermitteln. Wie einige Versuche ergeben haben, läßt sich die Dissoziation der Erdalkalisilicate durch Zugabe von Alkohol, Aceton und ähnlichen Stoffen noch weiter zurückdrängen, so daß man den Äquivalenzpunkt bei einem geringeren p_H-Wert erreicht und eine größere Genauigkeit erzielt. Allerdings darf die Konzentration an diesen Stoffen nicht so groß sein, daß sich Calcium als Hydroxyd im alkalischen Gebiet abscheidet. (Vgl. WILLSTÄTTER und WALDSCHMIDT-LEITZ[5]). Wenn man die austitrierte, nicht filtrierte Lösung mit Salzsäure stark ansäuert, so zersetzen sich die Erdalkalisilicate, und die darin enthaltene Kieselsäure bleibt in flockiger, gut filtrierbarer Form zurück. Durch gravimetrische Bestimmung läßt sich die Menge an SiO_2 bestimmen, die sich bei der Titration umgesetzt hat. Der Vorteil der eben geschilderten Methode besteht darin, daß man die Kieselsäure ohne Abscheidung direkt in der Lösung titrieren kann. Als Beispiel für diese Arbeitsweise sei die titrimetrische Bestimmung der Kieselsäure in einem Zement angeführt:

Es wurde 0,1 g Zement eingewogen, in wenig heißem Wasser suspendiert, verdünnte Salpetersäure zugegeben und einige Zeit auf 90° erwärmt. Nach dem Lösen wurde nach Zugabe einiger Tropfen Methylrot-Lösung mit starker, carbonatfreier Natronlauge neutralisiert. Zu dieser Lösung wurde ein Überschuß von 40%iger, neutraler Calciumchloridlösung zugesetzt, 1 ml 0,1%iger Lösung von Nitramin als Indikator einpipettiert und mit Bariumhydroxyd-Lösung auf Rotbraun titriert. Die Baritlauge war gegen eine Silicatlösung von bekannter Konzentration so eingestellt, daß 1 ml Lauge 10 mg SiO_2 anzeigte. Im Mittel von mehreren Bestimmungen wurde ein Verbrauch von 2,5 ml festgestellt. Nach Abzug des Blindwertes ergab sich ein Verbrauch von 2,2 ml gleich 22 mg SiO_2. Bei 0,1 g Einwage erhielt man somit einen Gehalt von 22% SiO_2. Dieser Wert stimmte mit dem auf gravimetrischem Wege gefundenen gut überein. Die Frage, ob in dem untersuchten

Material Stoffe enthalten sind, welche auf das Ergebnis der Titration einen Einfluß haben, wurde folgenderweise geprüft: Die im Zement enthaltene Kieselsäure wurde wie bei der gravimetrischen Methode mit Salzsäure zweimal abgeschieden und abfiltriert, das Filtrat etwas eingeengt, wie o. a. neutralisiert und mit Bariumhydroxyd titriert. Der Verbrauch an Lauge war bei dieser Bestimmung nicht größer als beim Blindverbrauch, der mit destilliertem kohlensäurefreien Wasser und derselben Menge Calciumchlorid vorgenommen war. Daraus kann geschlossen werden, daß geringe Konzentrationen an Eisen und Aluminium keinen Einfluß auf das Ergebnis der Titration haben. Bei größeren Mengen wären diese vielleicht durch Anwendung von organischen Säuren, wie z. B. Milchsäure oder Citronensäure, im alkalischen Gebiet komplex in Lösung zu halten. Wie zu erwarten, verursacht Magnesium einen erheblichen Mehrverbrauch an Lauge, bedingt dadurch, daß sich Magnesium bei einem p_H-Wert von 10,5 als Hydroxyd abscheidet. Inwieweit die anderen Ionen, die in kieselsäurehaltigen Lösungen vorkommen können, das Ergebnis der Titration beeinflussen, muß noch näher geprüft werden. Die durchgeführten Versuche zeigen aber, daß einfach zu handhabende Titrationsmethoden vorhanden sind, die nach weiterem Ausbau Vorteile gegenüber den gravimetrischen Methoden bieten können. Zum Schluß sei noch auf eine weitere Möglichkeit der titrimetrischen Bestimmung von Kieselsäure hingewiesen. Nach Kolthoff bestimmt man Kieselfluorwasserstoffsäure neben Flußsäure, indem man einmal dieses Gemisch direkt mit Natronlauge titriert, dann in einer Platinschale nach Zusatz von Salzsäure und Natriumchlorid die Flußsäure und Salzsäure auf einem Wasserbad durch zweimaliges Eindampfen entfernt und das dabei zurückbleibende Natriumsilicofluorid mit Lauge und Phenolphthalein als Indikator in der Siedehitze titriert. Wenn nun die Kieselsäure (auch Silicate) mit Flußsäure und Salzsäure in Lösung gebracht wird und nach der oben geschilderten Weise weiter gearbeitet wird, so läßt sich bei Abwesenheit von Schwefelsäure auch SiO_2 auf diese Weise titrimetrisch bestimmen. In einer späteren Arbeit soll über die hier kurz angeführten Verfahren ausführlicher berichtet werden.

Literatur.

[1] Geffcken W. u. H. Hamann: Diese Z. **114**, 15 (1938). – [2] Kordon, F.: Arch. Eisenhüttenw. **18**, 78 (1945). – [3] Siegel, W.: Z. angew. Chem. **42**, 856 (1929). – [4] Kolthoff, I. M.: Die Maßanalyse 2. Teil 1931. – [5] Willstätter R. u. E. Waldschmidt-Leitz: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 488 (1922).

Über die Einführung der Calciumcarbonat-Aufschlußmethode in die analytische Chemie.

Von

Dr. J. Cădariu in Târnăveni.

(Eingegangen am 15. Februar 1944.)

In einer früheren Arbeit, die ich unter der Überschrift „Neue analytische Anwendungsmöglichkeiten der Überchlorsäure" veröffentlicht habe, wird auf eine Möglichkeit hingewiesen, aluminiumhaltige Mineralien, wie Ton und Bauxit, mittels Calciumcarbonats aufzuschließen[1]. Um die Bedeutung dieser Methode noch mehr hervorzuheben, komme ich an dieser Stelle etwas eingehender auf sie zurück.

Das Grundsätzliche liegt in der Überführung des zu analysierenden Materials durch Glühen mit $CaCO_3$ in einen in Mineralsäuren leicht lösbaren Sinter. Die einzelnen Mineralienanteile sollen in folgende Calciumverbindungen umgewandelt werden:

SiO_2 in $SiO_2 \cdot 2\,CaO$
TiO_2 in $TiO_2 \cdot CaO$
Fe_2O_3 in $Fe_2O_3 \cdot 2\,CaO$
Al_2O_3 in $Al_2O_3 \cdot CaO$.

Die anderen Metalloxyde, die basischer als R_2O_3, aber weniger basisch als CaO sind, werden ebenso wie die Alkalien in lösliche Form übergeführt und dadurch leicht faßbar. – Der $CaCO_3$-Zusatz ist nach den obigen Formeln mit Rücksicht auf die annähernde Mineralzusammensetzung zu berechnen. Ein Kalküberschuß von 50% und auch mehr empfiehlt sich, um den Säureangriff des Klinkers zu erleichtern.

Diese Methode wendet also im Prinzip die Betriebserfahrungen der Zementindustrie laboratoriumsmäßig an.

Arbeitsvorschrift. 1 g feingepulvertes und bei 100–110° getrocknetes Material wird in einem Platintiegel oder in einer Platinschale mit der nach obigen Angaben berechneten Menge gefälltem, alkalifreiem Calciumcarbonat (zur Analyse) innig gemischt, worauf man vorsichtig und allmählich in einem elektrischen Ofen, in dem mindestens 1250° erreicht werden können, bis zur starken Volumkontraktion und zum Sinterbeginn glüht. Ein gänzliches Schmelzen des Materials ist jedoch zu vermeiden, um den darauf folgenden Säureangriff nicht zu erschweren. Das Klinkerauflösen und das

[1] Chem. Ztg. **68**, 12 (1944).

Unlöslichmachen der Kieselsäure kann direkt in der Platinschale ausgeführt werden; wenn ein Tiegel benutzt wird, übergießt man ihn in einer gut glasierten Porzellanschale mit Salpetersäure (D 1,33 bis 1,40) oder Salzsäure (1 : 1). Man bedeckt die Schale mit einem Uhrglas und rührt häufig mit dem Glasstab, um die Auflösung des Klinkers zu beschleunigen. Wird eine schnellere Unlöslichmachung der Kieselsäure gewünscht, so muß man nach der mit 50 ml Salzsäure (1 : 1) erreichten vollständigen Auflösung des Materials noch 30 ml Perchlorsäure (70%) zufügen und fast zur Trockne eindampfen, wie in dem erwähnten Aufsatz angegeben ist.

Nach dem Abrauchen der Kieselsäure mit Flußsäure wird der etwaige kleine Rückstand – von der Größenordnung 0,5% – mit wenig Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und für sich analysiert (z. B. TiO_2 und Fe_2O_3 colorimetrisch, Al_2O_3 aus der Differenz), um keine Alkalien in die Hauptlösung einzuführen.

Die Methode des $CaCO_3$-Aufschlusses wurde von uns mit Erfolg auf alle Tone – vom Kaolin bis zu gemeinem Tone –, auf Bauxit, Feldspat und andere technische Materialien angewendet. Der Hauptvorteil des Verfahrens besteht darin, daß die Alkalien in derselben Probe wie die übrigen Komponenten bestimmt werden können. – Nur das Calcium ist, wenn unbedingt nötig, in einer besonderen Probe zu bestimmen. Z. B. wird es, wenn es in Form von $CaCO_3$ vorliegt, leicht durch Auflösen in Salzsäure oder indirekt im Calcimeter bestimmt. Bei dieser Methode werden weniger fremde Ionen in die Lösung eingeführt als bei den üblichen Aufschlüssen mit Alkalicarbonat oder Pyrosulfat, da ein Zusatz von 1,5–3,0mal so viel Aufschlußreagens zu der Materialmenge im allgemeinen ausreicht, während bei jenen ein höherer Zusatz benötigt wird. Die Anwesenheit mäßiger Mengen sehr löslicher Calciumsalze (Nitrat, Chlorid oder Perchlorat) stört die Bestimmung sämtlicher anderen Ionen nicht merkbar.

Zur chromatographischen Adsorptionsanalyse von isomorphen Substanzgemischen.

Von

H. J. Lennartz.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.
(Direktor: Prof. Dr. L. Kofler).

(Eingegangen am 7. Dezember 1944.)

Die Identifizierung isomorpher Substanzgemische bereitet oft Schwierigkeiten, denn ihre Komponenten haben meist die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und sind aus diesem Grunde nicht leicht zu trennen. Auch die Ab-

saugmethode nach L. Kofler*) [1, 2], die sich zur Identifizierung organischer Substanzgemische bestens bewährt hat, versagt meistens bei isomorphen Stoffgemischen. Aus diesem Grunde scheint es ganz besonders angezeigt, die chromatographische Adsorptionsanalyse für die Trennung und Isolierung der Komponenten solcher Gemische heranzuziehen. Gemäß den bisher aufgestellten Adsorptionsregeln [3] ist trotz der großen chemischen Verwandtschaft isomorpher Stoffe zu erwarten, daß eine Aussicht auf Trennung in der Adsorptionssäule unter bestimmten Voraussetzungen in manchen Fällen besteht. Es soll hier an zwei Stoffgruppen untersucht werden, wie sich isomorphe Substanzen bei der Tswett-Analyse verhalten.

Als 1. Gruppe behandelte ich die kürzlich von Maria Brandstätter [4] auf Isomorphie untersuchten 2,4-Dinitrophenylhydrazone. Den Reihenuntersuchungen voraus ging eine gründliche Fahndung nach dem für die Trennung dieser Gruppe geeignetsten Adsorptionsmilieu (Adsorptionsmittel und Lösungsmittel). Von den Adsorbentien eignete sich Aluminiumoxyd (P_H 5 und P_H 9,4) für die Adsorption und Trennung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonderivaten am besten. Als Lösungs- und Waschmittel erwies sich eine Mischung von gleichen Teilen Benzin und Benzol als optimal. Als Elutionsmittel war Benzol mit einem geringen Zusatz von Methylalkohol ausgezeichnet. Die Durchläufe (flüssige Chromatogramme) oder die Elute wurden stets vorsichtig eingedampft und die Rückstände dann in schneller und einfacher Weise mittels der Koflerschen Mikromethoden auf dem Heizmikroskop [5] auf ihre Identität untersucht.

Es ergab sich hierbei, daß man bereits mit einer sehr kleinen Säule ($3 \times 0{,}4$ cm) auskommt und nicht mehr als durchschnittlich 1 mg Substanz zur Untersuchung benötigt. Weiterhin hat aber die Kombination der Tswett-Analyse mit den Koflerschen Mikromethoden den Vorteil einer großen Zeitersparnis bei der Untersuchung der Identität, vor allem der farblosen Substanzen.

Bei den 2,4-Dinitrophenylhydrazonen war zwischen folgenden isomorphen Gemischen keine Trennung zu erzielen. (In Klammern ist der Roozeboomsche Typus aus der Arbeit von Brandstätter [4] beigefügt):

Methylbutylketon : Methylpropylketon (Typ. I)
Methyläthylketon : Methylpropylketon (Typ. I)
Methyläthylketon : Methylisobutylketon (Typ. I)
Methylbutylketon : Äthylpropylketon (Typ. I)
Methylisobutylketon : Methylpropylketon (Typ. I)
Methylisobutylketon : Äthylpropylketon (Typ. I)
Methylisobutylketon : Methylbutylketon (Typ. III)
Methylpropylketon : Äthylpropylketon (Typ. III)
Methylbutylketon : Methyläthylketon (Typ. II u. III)
Butyraldehyd : Isobutylaldehyd (Typ. I)
Propionaldehyd : Isobutyraldehyd (Typ. IV)
Butyraldehyd : Propionaldehyd (Typ. IV)

*) Die Literaturzusammenstellung befindet sich am Schluß der Arbeit.

Auch andere 2,4-Dinitrophenylhydrazongemische, welche nicht isomorph waren, ließen sich ebenfalls nicht zerlegen:

Methylbutylketon : Aceton
Methylpropylketon : Aceton
Methyläthylketon : Aceton
Methylisobutylketon : Aceton

Auch Mischungen von Aldehyd und Keton-2,4-Dinitrophenylhydrazonen ließen sich nicht trennen:

Aceton : Acetaldehyd
Aceton : Propylaldehyd
Aceton : Butyraldehyd
Methyläthylketon : Acetylaldehyd
Methyläthylketon : Butyraldehyd
Methyläthylketon : Propylaldehyd
Methylbutylketon : Acetaldehyd

Erst das Gemisch Octylaldehyd : Methyläthylketon ließ verschiedene Zonen in der Säule erkennen; diese ließen sich durch Elution als getrennte Komponenten isolieren.

Eine leichte Trennung war zwischen den aliphatischen und den aromatischen Aldehydhydrazonen, so z. B. zwischen

Acetaldehyd : Zimtaldehyd
Butyraldehyd : Zimtaldehyd
Butyraldehyd : Salicylaldehyd
Nonylaldehyd : Benzaldehyd

und zwischen aromatischen Aldehyden untereinander, so zwischen

Zimtaldehyd : Salicylaldehyd
Zimtaldehyd : Benzaldehyd
Salicylaldehyd : Benzaldehyd

zu erzielen. Diese Gemische sind sämtlich nicht isomorph.

Auch bei Keton- und Aldehyd-p-Nitrophenylhydrazonen war eine Trennung dann nicht zu erreichen, wenn es sich um aliphatische Ketone und Aldehyde handelt, die sich nicht ganz wesentlich durch die Größe des Moleküls unterscheiden. In jedem Falle ließen sich p-Nitrophenylhydrazone von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen trennen, auch dann, wenn gleiche Aldehyde oder Ketone zugrunde lagen.

Versuche mit saurem Aluminiumoxyd, die darauf gerichtet waren, die Basicitätsunterschiede der Hydrazone für die adsorptive Trennung nutzbar zu machen (Austauschadsorption), zeitigten fast die gleichen Ergebnisse. Die Substanzen haften an saurem Aluminiumoxyd etwas fester, die Selektivität ist vielleicht etwas geringer. Die Frage, ob es sich bei der Adsorption der Hydrazone vorwiegend um eine Additions- oder Austauschadsorption handelt, muß vorläufig noch offen bleiben.

Bei den para- und 2,4-Dinitrophenylhydrazonderivaten ließen sich als nicht trennen:

1. sämtliche isomorphen Substanzpaare,
2. alle Derivate der aliphatischen Aldehyde und Ketone, die sich nicht wesentlich durch die Länge ihrer Ketten unterscheiden.

Verschiedene Zonen wurden erhalten bei Mischungen von:

1. aliphatischen und aromatischen Aldehyd- und Ketonderivaten,
2. aromatischen Aldehydderivaten untereinander.

Demnach kann man bei der Analyse von Gemischen der aromatischen Aldehyde und Ketone untereinander oder der aliphatischen Aldehyde und Ketone mit aromatischen Aldehyden die Trennung ihrer para- und 2,4-Dinitrophenylhydrazonderivate durch chromatographische Adsorptionsanalyse vorausschicken und die Identifizierung der so erhaltenen Komponenten mit Hilfe des Schmelzpunktes, der eutektischen Temperaturen und der Lichtbrechung [3] schnell und sicher durchführen. Für die etwaige Ermittlung einzelner Komponenten bei nicht isomorphen aliphatischen Derivaten wird die Absaugmethode auf dem Heizmikroskop [1, 2] zum Ziele führen.

Es zeigt sich also, daß das „Mischchromatogramm" [6] als sonst ausgezeichnetes Kriterium für die Identität zweier Substanzen bei den para- und 2,4-Dinitrophenylhydrazonen mit großer Vorsicht anzuwenden ist. Bei den aromatischen Aldehydnitrophenylhydrazonderivaten läßt es sich ohne Bedenken verwenden. Jedoch wird man diese und die nicht isomorphen aliphatischen Derivate einfacher und schneller mit Hilfe der Mikromethoden auf dem Heizmikroskop [3] erkennen.

Als zweites Beispiel wurde die Gruppe Azobenzol, Tolan, Dibenzyl, Stilben gewählt, deren Isomorphieverhältnisse vor kurzem von Adelheid Kofler und Maria Brandstätter [7] geklärt wurden. Auch hier erwies sich Aluminiumoxyd (nach Brockmann) als geeignetstes Adsorptionsmittel, Benzin als vorteilhaftes Waschmittel und Benzin mit einem geringen Zusatz an Methanol als gutes Elusionsmittel. Günstig für die Ablesung der Zonen in der Säule war der Umstand, daß Tolan und Dibenzyl im UV-Licht eine Fluorescenz zeigen.

Im Gegensatz zu den Hydrazonen ließen sich hier alle isomorphen Gruppen mit Ausnahme des Gemisches Azobenzol: Stilben relativ gut trennen. So

Azobenzol : Dibenzyl
Azobenzol : Tolan
Tolan : Stilben
Stilben : Dibenzyl.

Der Grund für die gute Trennbarkeit ist wohl in dem Unterschied der Doppelbindung dieser Stoffe zu suchen [8, 3.]

13 of 129

Die Trennung etwaiger Gemische dieser isomorphen Substanzpaare ist auf adsorptionsanalytischem Wege meist von Erfolg, während die Absaugmethode in diesem Fall nicht anwendbar ist. Auch die Identifizierung mit Hilfe des Mischchromatogramms wird hier möglich sein.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß das Vorhandensein von Isomorphie bei verschiedenen Substanzen für die Trennbarkeit in der Tswettschen Säule keine Anhaltspunkte gibt. Unterscheiden sich die vertretenden Atomgruppen und Moleküle durch Doppelbindung (Stilben : Dibenzyl) oder durch polare Gruppen (OH, NH_2) [3], so ist bei einem geeigneten Adsorptionsmilieu mit einer Trennung in der Tswettschen Säule zu rechnen.

Literatur.

[1] Kofler L. u. R. Wannenmacher: Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1388 (1940). – [2] Kofler L. u. M. Brandstätter: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **279**, 321 (1941). – [3] Eine ausführliche Wiedergabe findet man bei: Hesse, G.: Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium, S. 46 ff. (1943). – [4] Brandstätter, Maria: Mikrochem. (im Druck). – [5] Kofler, L.: Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beiheft 46 zu den Zeitschr. d. Ver. dtsch. Chem. (1942). – [6] Hesse, G.: a. a. O., S. 62–63. – [7] Kofler A. u. Maria Brandstätter: Z. physik. Chem. A **190**, 341 (1942). – [8] Winterstein A. u. K. Schön: Z. physiol. Chem. **230**, 146 (1934).

Zur Bestimmung der Adsorptionsmittelreihe bei der chromatographischen Adsorptionsanalyse*.

Von

H. J. Lennartz.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.
Direktor: Prof. Dr. L. Kofler.

(Eingegangen am 11. Januar 1945.)

Kürzlich wurde ein Verfahren beschrieben, mit dem man in einfacher Weise die *Lösungsmittelreihe* für die Tswett-Analyse ermitteln und prüfen kann [1]. Es soll hier beschrieben werden, wie die *Rangordnung der Adsorptionsmittel* nach ihrer Aktivität systematisch festgestellt und kontrolliert werden kann.

G. Hesse [2] stellt in seinen „Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium" eine ungefähre Rangordnung der Adsorbentien auf, betont aber, daß bisher keine systematischen Versuche vorliegen, die diese Reihe bestätigen. Auf die hervorragende Bedeutung, die der Messung besonders feinerer Abstufungen verschiedener Aktivitätsgrade der Adsorptionsmittel beizulegen ist, wurde schon öfters hingewiesen [2, 3, 4].

* Die Literaturzusammenstellung findet sich am Schluß der Abhandlung auf S. 279.

Es soll hier noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die zu erörternde Adsorptionsmittelreihe sich auf die *echte Adsorption* oder *Additionsadsorption* bezieht. Folgende *hydrophile Adsorbentien* wurden von mir auf ihre Aktivität hin untersucht: Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Calciumsulfat, Calciumoxyd, Talk, Calciumphosphat, Calciumcarbonat und Milchzucker. Andere wichtige Adsorptionsmittel wie z. B. Aluminiumhydroxyd, Calciumhydroxyd und Inulin sind gegenwärtig für uns aus kriegsbedingten Gründen nicht beschaffbar. Sie werden sich später durch nachträgliche Untersuchungen leicht in den Rahmen der Arbeit einbauen lassen.

Die von mir untersuchten Stoffe sind, wie auch Hesse[2] bereits beobachtete, in ihrem Adsorptionsverhalten ähnlich. Sie binden verschiedene Stoffe stets in gleicher Reihenfolge nur mit unterschiedlicher Festigkeit. Die verschiedene Festigkeit mit der die beiden Testsubstanzen Sudanrot (α-Diazobenzol-β-naphthol) und p-Aminoazobenzol an den einzelnen Adsorbentien haften, ist als ein Maß der Aktivität der Adsorptionsmittel anzusehen. Zu ihrer Prüfung wurde eine der beiden Testsubstanzen jeweils durch eine Tswettsche Säule mit den verschiedenen Adsorptionsmitteln geschickt; bei gleichbleibender Durchlaufgeschwindigkeit v wurden die Strecke s und die Zeit t gemessen, die die Ringe in den Säulen zurücklegten. Die Aktivität der Adsorptionsmittel sei x. Gemäß der von E. Cremer [5] kürzlich aufgestellten und durch mehrere Versuche [1] fundierten Formel verhält sich nämlich:

$$s = \frac{v \cdot t}{1 + x}.$$

Zur Durchführung der Versuche benutzte ich von Olefinen und höheren Homologen befreites, bei 60° siedendes Benzin. Um möglichst gleichmäßige Säulenfüllungen zu garantieren, geschah das Einfüllen jedesmal nach dem Einschlämmverfahren[6]. Die Adsorptionsmittel wurden vor ihrer Einfüllung schärfstens getrocknet und stets durch das Sieb VI des Deutschen Arzneibuchs 6 getrieben. Im übrigen waren die Apparatur, die Konzentration der Lösungen und die Versuchsanordnungen dieselben wie in der oben erwähnten Arbeit „Zur Reihe der Lösungsmittel für die chromatographische Adsorptionsanalyse“[1] im einzelnen beschrieben wurde.

In den Diagrammen (Abb. 43 u. 44) wurden auf den Ordinaten die Daten des zurückgelegten Weges in Zentimetern, auf den Abszissen die hierzu benötigte Zeit in Minuten aufgetragen. Die Anlaufphase (die ersten drei Minuten) wurde wegen der sich hier ergebenden und nicht reproduzierbaren Unregelmäßigkeiten nicht berücksichtigt. Die Lage der für die einzelnen Adsorptionsmittel resultierenden Geraden ist ein Maß für ihre Aktivität. Aus der Neigung der Geraden läßt sich diese sogar zahlenmäßig genau definieren. Der Wert für den Tangens des Neigungswinkels ist in Abb. 43 mit

Sudanrot als Testsubstanz für Aluminiumoxyd 0,07, Magnesiumoxyd 0,17, Calciumsulfat 0,21, Calciumoxyd 0,45, Talk 0,63, Calciumphosphat 0,94 und Calciumcarbonat laeviss. 1,49, Calciumcarbonat praecip. 5,2.

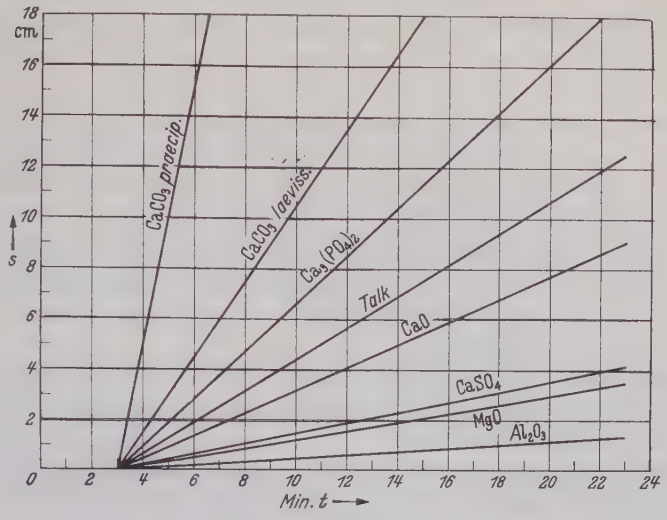


Abb. 43.
Weg-Zeit-Diagramm der Sudanrot-Benzin-Lösung durch verschiedene Adsorptionsmittel.

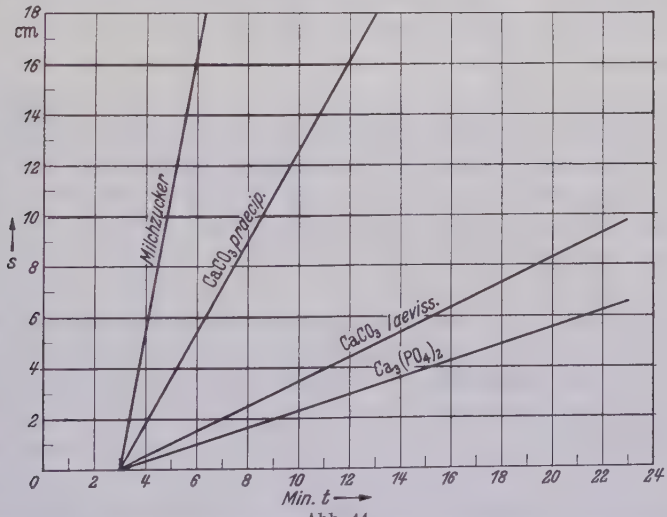


Abb. 44.
Weg-Zeit-Diagramm der p-Aminoazobenzol-Benzin-Lösung durch verschiedene Adsorptionsmittel.

In Abb. 44 sind die Neigungen der Geraden für die Adsorbentien weniger steil, da p-Aminoazobenzol, das hier als Testsubstanz verwendet wurde, eine größere Affinität zu den einzelnen Adsorptionsmitteln hat als das Su-

danrot. Hier beträgt der entsprechende Wert für Calciumphosphat 0,33, Calciumcarbonat laeviss. 0,49, Calciumcarbonat praecip. 1,82 und Milchzucker 5,3.

Die Reproduzierbarkeit der Versuche war gut und überschritt nicht den Fehler von 0,05. Bei den Untersuchungen wurden bei den einzelnen Substanzen wenigstens 2 Präparate verschiedener Herkunft zum Vergleich herangezogen. Auch der von Zechmeister[4] festgestellte Aktivitätsunterschied zwischen Calcium carbonicum praecipitatum und Calcium carbonicum laevissimum konnte, wie aus den Abb. 43 und 44 zu ersehen ist, im gleichen Sinne bestätigt werden.

Bei einem Vergleich der Werte solcher Adsorbentien, die sowohl mit Sudanrot (Abb. 43) als auch mit p-Aminoazobenzol (Abb. 44) geprüft wurden, ergibt sich, daß p-Aminoazobenzol jedesmal etwa dreimal stärker adsorbiert wurde als Sudanrot.

Auf diese Weise ließen sich also auch die Adsorptionsstärken verschiedener Substanzen vergleichen und so ergibt sich ein genaues Maß für ihre Affinitäten zu den Adsorbentien.

Auf Grund der systematisch durchgeführten Versuche und der sich in den Schaubildern ergebenden Neigungen der Geraden ist die Rangordnung der Adsorptionsmittel mit abnehmbarer Aktivität folgende:

Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Calciumsulfat, Calciumoxyd, Talk, Calciumphosphat, Calciumcarbonat laeviss., Calciumcarbonat praecip., Milchzucker.

Man wird nun in der Lage sein, unter Hinzuziehung der Lösungsmittelreihe[1,2] ein sogar zahlenmäßig definiertes Adsorptionsmilieu, das den Erfolg der Trennung bei der Tswett-Analyse bestimmt, festzusetzen und wählen zu können. So kann z. B. durch die Kombination von Aluminiumoxyd mit Schwefelkohlenstoff (0,22)[1] oder Calciumsulfat mit Benzin (0,21) – siehe oben – ein annähernd gleiches Milieu erhalten werden. Im ersten Falle handelt es sich um ein stärkeres Adsorptionsmittel, im zweiten um ein schwächeres Adsorbens. Schwefelkohlenstoff wird jedoch stärker adsorbiert als Benzin, so daß der Aktivitätsunterschied auf diese Weise wieder ausgeglichen wird. Bereits Hesse[1] weist ausdrücklich darauf hin, daß durch eine geeignete Kombination von Adsorbens und Lösungsmittel (Adsorptionsmilieu) sich die Stärke der Adsorption gut abstimmen und damit den Forderungen einer optimalen Trennung anpassen läßt. Die Möglichkeit einer sogar zahlenmäßigen Definition des Adsorptionsmilieus wird eine außerordentlich feine Abstimmung zulassen.

Zusammenfassung.

Die meisten hydrophilen Adsorptionsmittel werden durch ein einfaches Verfahren auf ihre Aktivität für die echte Adsorption oder Additionsadsorp-

tion geprüft und zahlenmäßig definiert, wobei sich folgende Adsorptionsmittelreihe mit abnehmender Aktivität ergibt:

Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Calciumsulfat, Calciumoxyd, Talk, Calciumphosphat, Calciumcarbonat laeviss., Calciumcarbonat praecip., Milchzucker.

Literatur.

[1] Lennartz, H. J.: Angew. Chem. **59**, 158 (1947). – [2] Hesse, G.: Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium, S. 30 (1943). – [3] Brockmann, H. und Hella Schodder: Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 73 (1941); vgl. diese Ztschrft. **126**, 103 (1943). – [4] Zechmeister, L. u. L. v. Cholnoky: Liebigs Ann. Chem. **509**, 269 (1934). – [5] Cremer, E.: Z. physik. Chem. (im Druck). – [6] Winterstein, A. u. Gertrud Stein: Z. physiol. Chem. **220**, 247 (1933). [7] Hesse, G.: Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium, S. 32 (1943).

Über die Verwendung von flüssigen Amalgamen zur Untersuchung organischer Verbindungen.

1. Quantitative Bestimmung aromatischer Nitroverbindungen.

Von

Dozent Nikolaus Lobunetz.

(Eingegangen am 19. Juli 1947.)

Flüssige Amalgame, die von japanischen Chemikern für die quantitative Bestimmung anorganischer Verbindungen verwendet worden sind[1], können nach unseren Versuchen auch zur quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen dienen[2]; ferner sind sie zur Untersuchung von Reduktionsvorgängen an organischen Verbindungen (Mechanismus, Kinetik, Wärmeeffekte usw.) geeignet und für diese Zwecke manchmal durch andere Reduktionsmittel nicht zu ersetzen.

Die Reduktionen mit flüssigen Amalgamen verlaufen viel rascher als die mit festen Metallen. So wird z. B. Nitrobenzol durch flüssige Amalgame in wenigen Minuten reduziert, während seine Reduktion durch feste Metalle einige Stunden erfordert. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich die flüssigen Amalgame beim Schütteln mit den zu reduzierenden Stoffen in eine große Anzahl von kleinen Kügelchen mit sehr großer Gesamtoberfläche zerteilen. Mit den festen Metallen wird meist bei erhöhter Temperatur gearbeitet und dabei entstehen im Falle der Reduktion organischer Ver-

[1] Vgl. diese Z. **66**, 281 (1925); **78**, 445 (1929); **85**, 197 (1931); **87**, 131 (1932).

[2] Lobunetz, N.: Bl. sci. Univ. Etat Kiev, Sér. chim. B II, **1**, 69–72 (1936); Chem. Zbl. **109** II, 3432 (1938); Perrier, M. J. u. N. Lobunetz: Bl. sci. Univ. Etat Kiev, Sér. chim. B II, **1**, 73–79 (1936); Chem. Zbl. **108**, II, 3432 (1938).

bindungen häufig unerwünschte Nebenprodukte. Diese können sogar bei gewöhnlicher Temperatur infolge örtlicher Erhitzung der Metalloberfläche auftreten. Bei Reduktionen mit flüssigen Amalgamen, die gewöhnlich bei Raumtemperatur durchgeführt werden, kommt es sehr selten zur Bildung der Nebenprodukte.

Die Wirksamkeit der flüssigen Amalgame hängt außer vom Redoxpotential des gelösten Metalls auch von seiner Konzentration im Quecksilber ab. Man hat daher die Möglichkeit, zwei Faktoren zu variieren und kann die Reduktionsbedingungen dem gewünschten Zweck gut anpassen. So gelingt z. B. die Reduktion der Wolframsäure mit Amalgam zuverlässig zu einer bestimmten Wertigkeitsstufe, während mit festen Metallen keine einheitlichen Reduktionsprodukte erhalten werden.

Infolge der sehr großen Überspannung des Wasserstoffs an der Amalgamoberfläche verlaufen die Reduktionen mit den flüssigen Amalgamen meist ohne Wasserstoffentwicklung. Sogar in 6–8n Salzsäurelösung unterbleibt in manchen Fällen jede bemerkbare Gasentwicklung.

Die geschilderten Vorzüge der flüssigen Amalgame wirken sich bei der Bestimmung der Nitrogruppe aromatischer Verbindungen besonders günstig aus. Diese Bestimmung läßt sich nach keinem anderen Verfahren so einfach und schnell ausführen wie mit den flüssigen Amalgamen. Die Amalgam-Methode verdient deshalb auch für die moderne Betriebskontrolle besondere Beachtung.

Die zu untersuchende Nitroverbindung muß zur Reduktion nicht unbedingt in Lösung gebracht werden. Ist die Nitroverbindung flüssig, so emulgiert sie sich beim Schütteln schnell und wird dann in wenigen Minuten reduziert. Bei festen Nitroverbindungen verläuft die Reduktion langsamer. Um die Reduktionsgeschwindigkeit der festen Nitroverbindungen zu beschleunigen, kann man sie fein zerreiben, oder, was besser ist, in Methylalkohol lösen und dann schnell mit Wasser vermischen. Dabei entsteht eine feine Suspension, die so schnell reduziert wird wie eine flüssige Nitroverbindung.

Nachstehend sollen die Bestimmungsverfahren der verschiedenen aromatischen Nitroverbindungen mit flüssigem Amalgam behandelt werden.

Nitrobenzol und Dinitrobenzol.

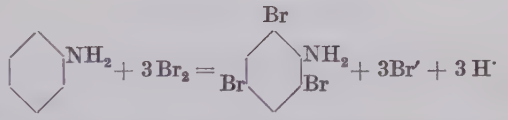
Nach unseren Versuchen werden Nitrobenzol und Dinitrobenzol durch 2%iges Zink-Amalgam quantitativ zu den entsprechenden Aminoverbindungen reduziert.

Zur Durchführung der Nitrobestimmung dienen zwei dickwandige Tropftrichter von 250–300 ml Inhalt, deren Ablaßrohre 4–5 cm unter dem Hahn abgeschnitten sind. Einen der beiden Trichter füllt man mit flüssigem Amalgam, Salzsäure und der abgewogenen Menge Nitrobenzol. Man ver-

schließt mit dem Glasstöpsel und schüttelt kräftig. Es entsteht die Emulsion des Nitrobenzols, die sich infolge Bildung eines Reduktions-Zwischenproduktes bald gelb färbt, nach 3–5 Minuten aber wieder farblos wird. Die Entfärbung der Flüssigkeit zeigt das Ende der Reduktion an. Man läßt nun das Amalgam in den zweiten Trichter abfließen und überträgt die überstehende wäßrige Flüssigkeit in einen Meßkolben. Das Amalgam im zweiten Trichter wird mit etwas salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und das Waschwasser mit der Lösung im Meßkolben vereinigt. Die Bestimmung des Reduktionsproduktes kann durch Bromierung oder durch Diazotierung erfolgen. Wir ziehen das erste Verfahren im allgemeinen vor. Es ist die genaueste Methode zur quantitativen Bestimmung der Amine.

Arbeitsvorschrift: Man wägt ungefähr 1 g Nitrobenzol ab und reduziert mit 20 ml 2%igem Zink-Amalgam und 50 ml 4n Salzsäure. Nach der Reduktion wird die Lösung in einen Meßkolben von 250 ml Inhalt gebracht und zur Marke aufgefüllt. Man überträgt 50 ml der Flüssigkeit in einen Bromierungskolben[1], fügt 1 g Kaliumbromid, 50 ml 0,2n Kaliumbromatlösung und 10 ml konzentrierte Salzsäure zu, verschließt den Bromierungskolben rasch und gießt in seinen oberen erweiterten Teil etwa 10 ml 40%ige Kaliumjodidlösung. Die Mischung bleibt unter zeitweiligem Umschwenken 15 Minuten stehen. Dann wird der Stöpsel herausgenommen, die Kaliumjodidlösung gelangt in den Kolben und man titriert den Bromüberschuß mit Thiosulfatlösung.

Die Bromierung des aus Nitrobenzol entstandenen Anilins erfolgt nach der Gleichung:



1 ml 0,2n $KBrO_3$-Lösung entspricht daher 0,004101 g $C_6H_5NO_2$.

Analysen-Beispiel: Einwage 1,0370 g $C_6H_5NO_2$, aufgefüllt auf 250 ml, zur Titration abpipettiert 25 ml, dazu 43,7 ml 0,2 n $KBrO_3$-Lösung, rücktitriert mit 18,5 ml 0,19886n $Na_2S_2O_3$-Lösung. Daher gefunden 1,0386 g $C_6H_5NO_2$. Fehler + 0,15%.

Die Fehler anderer Bestimmungen betrugen höchstens 0,2%. Berücksichtigt man die Flüchtigkeit des Nitrobenzols, so muß man feststellen, daß seine Bestimmung durch keine andere Methode so genau ausgeführt werden kann.

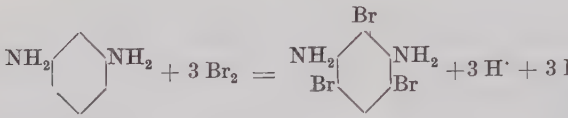
Das Titrieren kann nicht nur durch Bromat-, sondern auch durch Nitritlösung durchgeführt werden, das erste Verfahren ist aber günstiger.

Die Bestimmung von *Dinitrobenzol* wird auf folgende Weise durchgeführt:

[1] Vgl. Day, A. R. u. W. T. Taggart: Ind. eng. Chem. **20**, 545 (1928); Chemist 4 N, **16**, 187 (1931).

Die abgewogene Menge Dinitrobenzol (0,3–0,4 g) löst man in Methylalkohol (ca. 10 ml) und versetzt mit etwa 40 ml 4n Salzsäure und etwa 15 ml 2%igem Zink-Amalgam. Man schüttelt die Mischung, bis die Reduktion vollzogen ist, was man an der Entfärbung der Lösung erkennt. Das Weitere wird so wie bei der Bestimmung von Nitrobenzol ausgeführt.

Die Bromierung verläuft wie folgt:



Beispiel: Es werden 0,2905 g m-Dinitrobenzol abgewogen und wie oben angegeben reduziert. Die Lösung kommt in einen Meßkolben von 200 ml Inhalt. Für die Titrierung entnimmt man 25 ml, versetzt mit 30 ml 0,2 n $KBrO_3$-Lösung, rücktitriert mit 23,65 ml 0,19867 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. Daher gefunden 0,2913 g $C_6H_5(NO_2)_2$. Fehler + 0,28%.

Das Äquivalent des Anilins (und anderer Amine) bei der Bromierung ist besonders niedrig. Z. B. entsprechen 20 ml 0,01n $KBrO_3$-Lösung nur 0,0031 g Anilin, die aus 0,005 g Nitrobenzol entstanden sind. Daher besteht die Möglichkeit, mit Hilfe von Amalgam kleine Mengen von Nitrobenzol zu bestimmen. Auf diese Weise ist unsere Methode von B. GORDON und W. DACHNOW[1] zur Bestimmung von sehr kleinen Nitrobenzolmengen im Aviobenzin verwendet worden.

Nitrobenzoesäuren.

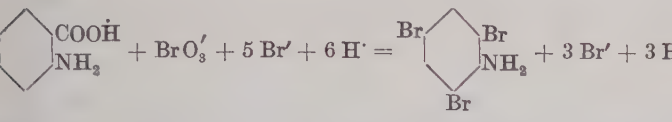
Die folgenden Versuche beziehen sich auf Meta-, Para- und Ortho-Nitrobenzoesäure. Bei der Reduktion der Ortho-Nitrobenzoesäure trübt sich die klare Lösung. Die Trübung wird beseitigt, wenn man die Säurekonzentration der Lösung erhöht. Die Versuche, die unter nachstehenden Bedingungen ausgeführt wurden, verlaufen meistens normal. Die Analysenfehler liegen unter 0,5%.

Die abgewogene Menge – ca. 0,5 g – löst man unter Erwärmen in 60 ml Wasser und bringt diese Lösung in einen Reduktor. Man versetzt mit 5 ml konz. Salzsäure, läßt erkalten, gibt hierauf noch 10 ml konz. Salzsäure dazu. Die gesamte Flüssigkeitsmenge soll 100–110 ml betragen (einschließlich des Wassers zum Abwaschen des Gefäßes). Dann fügt man noch 30 ml Zink-Amalgam hinzu. Die Reduktion verläuft in einigen Minuten; die farblose, klare Lösung bringt man in einen 250 ml-Meßkolben und entnimmt für die Titrierung 50 ml.

---

[1] Petrol. Ind. (russ.) **19**, Nr. 9, 53 (1938); vgl. diese Z. **119**, 309 (1940).

Die Bromierung in dem oben angegebenen Kolben dauert ungefähr eine Stunde. Unter diesen Bedingungen treten 3 Bromatome in den Benzolkern ein, wobei die Carboxylgruppe sich abspaltet:



Statt zu bromieren kann man das Reduktionsprodukt auch mit Nitritlösung titrieren.

Beispiel: Einwage 0,5229 g, aufgefüllt auf 250 ml, zur Titration abpipettiert 50 ml, dazu 25 ml 0,19817 n $KBrO_3$-Lösung, rücktitriert mit 10,1 ml 0,11726 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. Daher gefunden 0,5241 g o-$NO_2C_6H_4COOH$. Fehler 0,32%.

Das Para-Isomere der Nitrobenzoesäure ist in Wasser schwer löslich. Die Reduktion der Para-Verbindung verläuft bedeutend langsamer als die Reduktion der Meta-Verbindung. Die Hauptmasse wird nicht reduziert, solange die Substanz in Form kleiner Krystalle auf dem Amalgam schwimmt. Die Reduktion kann beschleunigt werden, wenn man die abgewogene Menge der Nitrobenzoesäure in Natronlauge löst, die Lösung im Reduktor mit Salzsäure ansäuert und sofort mit der Reduktion beginnt. Das Auflösen in Alkohol ist zwecklos. Während der Reduktion läßt sich keine Färbung feststellen. Die Bromierung des Reduktionsproduktes verläuft ohne Nebenreaktionen (Oxydation, Verharzung u. a.). Die Ergebnisse schwanken aber, was damit zu erklären ist, daß die Carboxylgruppe in Para-Stellung zur Aminogruppe durch Brom nicht völlig ersetzt wird. Daher kann man das Reduktionsprodukt nur durch Diazotierung bestimmen. Der Schluß der Diazotierung wird durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier 5 Minuten nach der Zugabe von Nitrit festgestellt.

Beispiel: Abgewogen: 0,5734 g. Nach der Reduktion wurde die Lösung in einen Meßkolben, Inhalt 200 ml, gebracht. Für die Diazotierung entnimmt man 100 ml der Lösung. Verbraucht 17,10 ml 0,1 n $NaNO_2$-Lösung, die 0,5711 g p-$NO_2C_6H_4COOH$ entsprechen. Differenz 0,0023 g = 0,4%.

Meta-Nitrobenzoesäure löst sich ziemlich schwer und langsam im kalten Wasser auf. Deswegen wurden die Versuche zur Reduktion der Meta-Nitrobenzoesäure folgendermaßen ausgeführt. Die abgewogene Menge der Nitrosäure (ca. 0,5 g) bringt man in den Reduktor mit Amalgam (20 ml) und mit 2 n Salzsäure (50–60 ml). Die Mischung wird geschüttelt. Man läßt die Lösung nicht erkalten, damit die Nitrosäure keine Krystalle bildet. Die Reduktion vollzieht sich schnell, man merkt aber oft, daß die Lösung trübe wird. Diese Trübung verschwindet auch nicht bei weiterem Schütteln. Es ist versucht worden, die Temperatur bei der Reduktion höher zu halten, das hat aber auch nicht genutzt. Auch Verdünnung mit Wasser und Zugabe von

Methylalkohol führt nicht zum gewünschten Ziel. Im Gegenteil, oft wurde festgestellt, daß die Trübung durch heißes Wasser entsteht. Bei der Diazotierung verschwindet die Trübung nicht, sondern kann nur in Lauge aufgelöst werden. Es sind viele Versuche gemacht worden, um festzustellen, unter welchen Bedingungen die Reduktion quantitativ zu Aminoverbindungen erfolgt. Die besten Resultate erzielten wir bei Reduktion der Nitrosäure im suspendierten Zustand. Dieser Versuch wird wie folgt ausgeführt:

Die fein zerriebene, abgewogene Menge der Nitrosäure bringt man in den Reduktor mit 40 ml Zink-Amalgam und 60 ml 2n Salzsäure. Beim Schütteln verschwindet die feste Phase ziemlich schnell und es bildet sich eine ganz klare und farblose Lösung, die mit Bromat-Bromid oder Nitrit titriert werden kann. Es wurde festgestellt, daß das Diazotierungsprodukt sich mit β-Naphthol zu einem roten Farbstoff kuppelt. Bei Bromierung des Reduktionsprodukts fällt ein Niederschlag aus, der bei 170° schmilzt, was dem Schmelzpunkt der 2,4,6-Tribrom-Meta-Aminobenzoesäure entspricht. Auch die analytischen Ergebnisse bestätigen die quantitative Reduktion der Meta-Nitrobenzoesäure zu Meta-Aminobenzoesäure.

Beispiel: Die Reduktion von 0,4043 g Meta-Nitrobenzoesäure wurde unter o. a. Bedingungen ausgeführt. Die Lösung des Reaktionsprodukts kam in einen 250 ml-Meßkolben. Zur Bromierung wurden 25 ml entnommen Die Bromierung wurde 15 Minuten lang durchgeführt, hierauf wurde die Kaliumjodidlösung aus dem breiten Teil des Bromierungskolbens eingegossen und das freigewordene Jod mit Thiosulfat titriert.

Vorgelegt 20 ml 0,2n $KBrO_3$-Lösung, zur Titration verbraucht 21,45 ml 0,11828 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. Daher gefunden 0,4065 g m-Nitrobenzoesäure. Differenz 0,0022 g = 0,54%.

Bei einer großen Anzahl anderer Versuche schwankten die Fehler zwischen 0,4% und 0,6%. Nach der Titrierung des Jods mit Thiosulfat wird die Lösung manchmal ganz farblos und manchmal bleibt sie leicht gefärbt. Oft kommt es vor, daß bei der Bromierung ein Niederschlag ausfällt. In allen diesen Fällen ist die Menge von Thiosulfat praktisch dieselbe.

Die Diazotierung des Reduktionsprodukts gibt auch gute Resultate. Die Diazotierung verläuft ohne Schwierigkeiten; ihren Schluß kann man mit Hilfe von Jodkaliumstärkepapier feststellen. Die Diazotierung führt man bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise unter ständigem Umrühren aus, um einen Verlust von salpetriger Säure zu vermeiden.

Beispiel: 0,4202 g Meta-Nitrobenzoesäure wurden unter o.a. Bedingungen reduziert. Die Lösung des Reduktionsprodukts wurde in ein dickwandiges Glas übertragen und mit Waschwasser bis ca. 100 ml verdünnt.

Zu dieser Lösung fügte man 8–10 ml konz. Salzsäure und titrierte wie oben beschrieben mit Nitritlösung. Verbraucht 25,30 ml 0,1n $NaNO_2$-Lösung, entsprechend 0,4226 g m-Nitrobenzosäure. Fehler 0,0024 g = 0,57%.

Meta-Nitrozimtsäure.

Die Reduktion der m-Nitrozimtsäure durch Zink-Amalgam wurde entweder in wäßriger Lösung oder in Methylalkohollösung ausgeführt. Im ersten Fall verläuft die Reduktion langsamer, gibt aber die Möglichkeit, das Reduktionsprodukt auch mit Nitrit zu titrieren. Man verfährt im einzelnen wie folgt:

Man löst 0,5 g m-Nitrozimtsäure in ca. 2 ml 20%iger Natronlauge und gießt noch 20 ml Wasser dazu. Die Lösung wird in einen Reduktor gebracht; dazu werden 30 ml 10%iger Salzsäure und 35–40 ml 2%iges Zink-Amalgam gegeben. Ausfallende Nitrosäure löst sich während der Reduktion allmählich auf. Die Lösung des Reduktionsprodukts titriert man mit 0,1n Nitritlösung bei 5–8°.

Beispiel: Einwage 0,4626 g, verbraucht 24,10 ml 0,1n $NaNO_2$-Lösung, entsprechend 0,4652 g m-Nitrozimtsäure, Fehler + 0,0026 g = 0,56%.

Die Reduktion der m-Nitrozimtsäure mit nachfolgender Bromierung des Reduktionsprodukts ist am besten in Methylalkohol auszuführen. 0,5–0,7 g m-Nitrozimtsäure bringt man in einen Reduktor mit 25–30 ml Zink-Amalgam und 30 ml Methylalkohol und versetzt mit 20 ml Salzsäure. Die Lösung wird bis zu ihrer völligen Entfärbung geschüttelt und dann mit Bromid-Bromat bromiert (Überschuß 1–2 ml, Bromierungszeit 10–15 Minuten). Der Bromüberschuß wird schließlich mit Thiosulfatlösung titriert.

Beispiel: Abgewogen 0,6826 g, aufgefüllt auf 250 ml, zur Titration abpipettiert 50 ml, versetzt mit 22,90 ml 0,2 n $KBrO_3$-Lösung, zur Titration verbraucht 2,70 ml 0,11828 n $Na_2S_2O_3$-Lösung, entsprechend 0,6853 g m-Nitrozimtsäure. Fehler 0,0027 g = 0,4%.

Ortho-Nitrozimtsäure.

Ortho-Nitrozimtsäure ist in Wasser und auch in Methylalkohol sehr schwer löslich. Die Reduktion in Wasser verläuft bedeutend langsamer als die Reduktion in Methylalkohol. Sie wird bei 30–35° ausgeführt.

0,5 g Nitrosäure, 25–30 ml absolut. Methylalkohol und 30 ml Zink-Amalgam werden in einen Reduktor gebracht; dann fügt man 4–5 ml konz. Salzsäure hinzu. Beim Schütteln wird die feste Nitrosäure allmählich reduziert und geht in Lösung. Man bromiert das Reduktionsprodukt unter denselben Bedingungen wie das Meta-Isomere. Während in der Metaverbindung 3 Wasserstoffatome durch Bromatome ersetzt werden, werden in dem Ortho-Molekül nur 2 Wasserstoffatome durch Bromatome ersetzt. Äußerlich verläuft die Reduktion fast genau so wie beim Meta-Isomeren. Aber während die Meta-Verbindung in allen Fällen ziemlich genau quantitativ bestimmt werden kann, steigt bei dem o-Isomeren der Fehler bis 7%. Versuche zeigten, daß bei der Reduktion des o-Isomeren außer der Amino-

säure noch Carbostiryl und Aminophenylglycinsäure gebildet werden, was als Grund dieser Fehler zu betrachten ist[1].

Para-Nitrozimtsäure.

Während bei der Reduktion der Ortho-Nitrozimtsäure durch Zink-Amalgam mehrere Produkte entstehen, führt die Reduktion der Para-Verbindung quantitativ zur Bildung von Aminozimtsäure. Die Para-Nitrozimtsäure ist in Wasser und Alkohol nahezu unlöslich. Trotzdem wird sie beim Schütteln mit Zink-Amalgam innerhalb einer Stunde reduziert, wenn man den Versuch folgendermaßen ausführt:

Etwa 0,5 g der Säure werden im Reduktor in 10 ml 2n Natronlauge aufgelöst, dann gibt man 50–60 ml 2n HCl und 60 ml Zink-Amalgam (2%) dazu. Die Lösung des Reduktionsprodukts, die in ein dickwandiges Glas gebracht wird, säuert man mit 5 ml konz. Salzsäure an, fügt 1–2 g KBr hinzu und diazotiert während 10 Minuten.

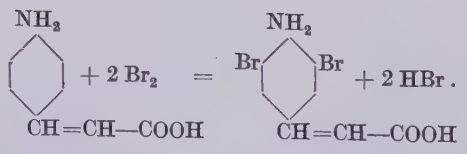
Beispiel: Abgewogen 0,4245 g Para-Nitrozimtsäure, verbraucht 21,90 ml 0,1 n Nitritlösung, daher gefunden 0,4228 g p-Nitrozimtsäure, Differenz 0,0017 g = 0,4%.

Wenn die Reduktionsprodukte bromiert werden, erhält man ganz andere Ergebnisse.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, wird um so mehr Brom gebunden, je größer der Bromüberschuß und je länger die Zeit der Bromierung ist. Spätere Versuche zeigten, daß die Bromat-Menge, die an der Reaktion beteiligt ist, von der Konzentration der Säure sowie von der Konzentration des NH_2-Produkts abhängt:

Lfd. Nr.	Überschuß $KBrO_3$-Lösung in %	Bromierungszeit Minuten	Reagierendes Br in Gramm-Atomen	Überschuß im Vergleich zu der Gleichung in %
1	300	15	4,79	19,8
2	300	25	5,09	27,2
3	60	34	4,48	12,0
4	60	60	5,01	27,2
5	60	5	4,09	2,2

Die Bromierungsreaktion der Para-Aminozimtsäure verläuft wahrscheinlich folgendermaßen:



[1] LOBUNETZ, N.: Bl. sci. Univ. Etat Kiev. Sér. chim. B IV, 2, 23 (1939).

In den zwei letzten Spalten der Tabelle ist die Zahl der Brom-Atome, die mit einem Mol der Aminosäure reagieren (Spalte 4), und der Bromüberschuß in %, im Vergleich zu der Menge, die für die Gleichung notwendig ist (Spalte 5), angegeben. Wie man aus der Tabelle ersehen kann, ist die reagierende Brom-Menge um so größer, je größer der Überschuß an Bromat ist und je länger er einwirkt.

Nitrophenole.

Die Verwendung der flüssigen Amalgame zur Bestimmung der Nitrogruppe des o-Nitro-Phenols ist ohne Bedeutung, weil die entsprechende o-Aminoverbindung – das o-Aminophenol – nicht quantitativ diazotiert werden kann.

Die vor kurzem ausgearbeitete Methode der Bestimmung der Aminophenole durch Bromierung kann hier nicht angewandt werden, weil o-Nitrophenol leicht dieselbe Brommenge aufnimmt[1]. Die Reduktion von o-Nitrophenol durch flüssige Amalgame hat nur ein Interesse für die Untersuchung der Reduktionsreaktion.

Man bringt 2%iges Zn-Amalgam, 2n Salzsäure und eine kleine Menge o-Nitrophenol in einen Reduktor. Die Reduktion verläuft beim Schütteln bereits im Laufe von wenigen Minuten, dabei kann man folgende Farbenfolge beobachten: gelb, rot, dunkelrot, braunschwarz, dunkelblau, blau, fast farblos. Beim Stehen färbt sich die farblose Lösung wieder blau. Während der Reduktion des Para-Nitrophenols treten nicht so viel Zwischenfärbungen auf. Nach Beendigung der Reduktion wird die Lösung ebenfalls farblos, nach kurzem Stehen wird sie wieder farbig, aber nicht blau, sondern violett. Einige Tropfen dieser violetten Lösung färben eine ziemlich große Wassermenge gold-gelb.

Wenn man das Schütteln bei irgendeiner Färbung aussetzt und das Amalgam entfernt, kann man die Lösung in dem betreffenden Reduktionsstadium untersuchen.

Was oben über die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung des o-Nitrophenols gesagt worden ist, gilt auch für m-Nitrophenol. Para-Aminophenol kann jedoch durch Diazotierung quantitativ bestimmt werden, daher ist das flüssige Amalgam zur quantitativen Bestimmung von p-Nitrophenol geeignet. Günstige Ergebnisse zeigte besonders Cd-Amalgam.

Nitrobenzaldehyde.

Alle drei Isomere der Aminobenzaldehyde können mit Bromid-Bromat und Nitrit titriert werden[2]. Von den drei Nitrobenzaldehyden läßt sich

[1] Shupe, J. S.: J. Assoc. off. agric. Chemists **23**, 721 (1940); Chem. Zbl. **112**, I, 2290 (1941).

[2] Francis, A. W. u. A. J. Hill: J. Am. chem. Soc. **46**, 2498 (1924).

aber nur die Meta-Verbindung zu dem entsprechenden Amin quantitati reduzieren. Das Reduktionsprodukt kann mit gleichem Erfolg sowohl mi Nitrit- als auch mit Bromatlösung titriert werden. Zur Bromierung wir 100%iger Überschuß des Bromats verwendet. Es wird 20 Minuten lan bromiert[1]. Die Versuche mit o- und p-Nitrobenzaldehyd hatten keinen Erfolg

Nitrotoluole.

Alle drei Nitrotoluole werden durch flüssiges Amalgam quantitativ z den entsprechenden Aminoverbindungen reduziert[2]. Dies ist nicht nur durc Bromierung und Diazotierung des Reduktionsprodukts, sondern auch durc Kuppelung der entsprechenden Diazoverbindungen mit β-Naphthol be wiesen worden. Flüssige o- und m-Nitrotoluole werden beim Schütteln mi Amalgam und verdünnter Salzsäure emulgiert und schnell reduziert p-Nitrotoluol ist in Methylalkohol zu lösen. Bei Zugabe von verdünnte Salzsäure fällt dann p-Nitrotoluol in Form von feiner Suspension aus, di ziemlich schnell reduziert wird.

Die Bromierung der Reduktionsprodukte wird für jedes Isomere unte verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Meta-Aminotoluol wird mi einem Überschuß von 10–20 ml 0,1n Bromatlösung versetzt, der Überschu wird nach 15–20 Minuten titriert. Für p-Aminotoluol darf der Bromat Überschuß nicht größer sein als 3–4 ml, die Bromatlösung wird allmähli zugefügt. Für o-Aminotoluol darf kein Bromat-Überschuß angewend werden, d. h. die Lösung muß mit Bromat direkt titriert werden (m Jodkaliumstärkepapier als Indikator). Wenn p- oder besonders o-Amin toluol schnell titriert wird, so tritt oft Verharzung des Aminotoluols ei Methode und Technik der Arbeit sind die gleichen wie bei der Bestimmun des Nitro- und Dinitrobenzols.

Beispiele: Einwage 1,8214 g o-Nitrotoluol. Nach der Reduktion wurd die Lösung des Reduktionsproduktes im Meßkolben auf 500 ml aufgefüllt Für die Bromierung entnahm man 50 ml. Verbraucht wurden a) 52,85 m b) 52,95 ml 0,1n $KBrO_3$-Lösung, daher gefunden a) 99,45%, b) 99,65% o-Nitrotoluol. Differenz a)–0,55%, b)–0,35%. (Daß die Reduktion vol zogen ist, konnte man mit Hilfe von Jodkaliumstärkepapier erkennen.)

Einwage 1,4460 g m-Nitrotoluol, nach der Reduktion auf 500 ml auf gefüllt, für die Bromierung 50 ml entnommen. Zugefügt 40,3 ml 0,2 $KBrO_3$-Lösung, rücktitriert mit 17,5 ml 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lösung, daher ge funden 0,1442 g m-Nitrotoluol oder 99,7%. Fehler 0,3%.

Einwage 1,4538 g p-Nitrotoluol, nach der Reduktion auf 500 ml auf gefüllt, für die Titrierung 50 ml entnommen. Zugefügt 24,0 ml 0,2 n $KBrO_3$

[1] LOBUNETZ, N.: Bl. sci. Univ. Etat Kiev, Sér. chim. IV F. II, 41–44 (1938)
[2] PERRIER, M. J.: Bl. sci. Univ. Etat Kiev, Sér. chim. 3 [N. S.] Nr. 3, 37–41 (1937); Chem. Zbl. 111, II, 1187 (1940).

Lösung, rücktitriert mit 5,8 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung, daher gefunden 1,4464 g p-Nitrotoluol oder 99,54%. Fehler = — 0,46%.

Nitrosulfosäuren.

Für die Versuche wurde als Benzolabkömmling die m-Nitrosulfosäure angewandt, als Naphthalinabkömmlinge dienten 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-Nitronaphthalinsulfonsäure. Versuche wurden auch mit α-Nitronaphthalin durchgeführt[1].

Die Bestimmung der Nitrogruppe in Nitrobenzol-sulfosäure kann nach unseren Versuchen mit großer Genauigkeit und mit geringem Zeitaufwand sehr einfach durchgeführt werden. Die Bedingungen für die Versuche sind folgende: Lösung für die Reduktion: 4 n Salzsäure, Konzentration des zu analysierenden Objekts 0,8–1%. Man wägt ungefähr 1 g ab. Das Reduktionsprodukt kann durch Bromat oder auch durch Nitrit titriert werden.

Ein anderes Bild beobachten wir bei den Naphthalinabkömmlingen. Der Fehler bei den Bestimmungen dieser Verbindungen steigt bis zu einigen Prozenten und die Zink-Amalgam-Methode kann in diesem Fall nur für annähernde Bestimmungen verwendet werden. Da sich bei den einzelnen Versuchen fast gleiche Fehler ergeben, kann man, wenn man bestimmte Koeffizienten einsetzt, flüssige Amalgame in der Betriebskontrolle verwenden. Flüssige Amalgame sind für die Reduktion von einigen komplizierten Nitroverbindungen verwendet worden. Dabei ergaben sich in manchen Fällen mit Cadmium-Amalgam bessere Resultate als mit Zink-Amalgamen. Die Forschungsarbeit wird in dieser Richtung fortgesetzt.

Zusammenfassung.

1. Flüssige Amalgame können für quantitative Bestimmung von aromatischen Nitroverbindungen verwendet werden, sogar in den Fällen, wo andere Bestimmungsverfahren wegen Flüchtigkeit oder Unauflösbarkeit der Nitroverbindungen nicht zum Ziele führen.

2. Auf Grund ihrer Einfachheit und Schnelligkeit kann die Methode der flüssigen Amalgame auch für die Betriebskontrolle empfohlen werden.

3. Die flüssigen Amalgame können mit Vorteil zum Studium der Reduktionsreaktionen der Nitroverbindungen herangezogen werden, weil der Reaktionsablauf bequem beobachtet werden kann.

[1] Lobunetz, N.: Bl. sci. Univ. Etat Kiev. Sér. chim. 3 [N. S.] Nr. 3, 71–75 (1937); Chem. Zbl. 111, II, 1187 (1940).

Bestimmung von Methylalkohol neben Äthylalkoho

Von

Dr. H. Lapp und Dr. H. Reimers.

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma Brennerei und Chemische Werke Torne GmbH., Tornesch/Holstein.

(Eingegangen am 23. Dezember 1946.)

A. Einleitung.

Um die Leistungsfähigkeit einer Rektifikationskolonne zur technisch Trennung eines Methanol-Äthylalkoholgemisches zu überwachen, wa genaue quantitative Methanolbestimmungen durchzuführen. Da die kannten Bestimmungsmethoden in den beschriebenen Ausführungsform den von uns geforderten Ansprüchen an Genauigkeit nicht genügten, sah wir uns veranlaßt, nach einer Verbesserung zu suchen.

Von den zahlreichen Farbreaktionen zum Nachweis von Methanol na seiner voraufgegangenen Oxydation zu Formaldehyd eignen sich für quantitative Bestimmung besonders die Verfahren von Denigès[1] und v Schryver[2]. Wir haben von beiden Methoden jedoch nur den allgemei Reaktionsmechanismus übernommen.

B. Die Abhängigkeit der Methanoloxydation von verschiedenen Einflußgrößen.

Während die Bestimmung des Formaldehyds verhältnismäßig leicht genaue und reproduzierbare Ergebnisse liefert, bereitet die Bestimmung Methanols größere Schwierigkeiten, weil dessen Oxydation zu Formaldeh von verschiedenen Faktoren beeinflußt wird, deren ungenügende Berü sichtigung nach unseren Erfahrungen die größte Fehlerquelle der Besti mungsmethoden darstellt. Die Oxydation des Methanols erfolgt am e fachsten wie üblich durch $KMnO_4$ in phosphorsaurer Lösung. Dabei ist selbstverständlich, daß man auf gleiche Mengen einer Probe immer dieselb Mengen und Konzentrationen des Oxydationsmittels und der übrig Reagenzien einwirken läßt. Damit allein ist jedoch durchaus noch ke Gleichmäßigkeit der Bedingungen erreicht. Denn einmal spielt die Tem ratur während des Oxydationsvorganges eine große Rolle – sie ist strengst konstant zu halten –, zum andern aber muß durch häufiges Umschütt

[1] Denigès, G.: J. Pharm. Chim. (4) **6**, 193 (1896).
[2] Schryver, B.: Pr. Roy. Soc. (B) **82**, 227.

dafür gesorgt werden, daß das Reaktionsgemisch während der Oxydation auch homogen bleibt, und schließlich ist die Beschaffenheit der Probe selbst von größtem Einfluß. Da es sich in der Praxis meistens um die Bestimmung von Methanol neben einem großen Überschuß von Äthylalkohol handelt, so darf die Konzentration des letzteren keineswegs außer acht gelassen werden. Zwar beeinflußt der Äthylalkohol oder der aus ihm entstandene Acetaldehyd die Farbreaktion selbst nicht unmittelbar, wohl aber ist die Anwesenheit dieser beiden Verbindungen während der Oxydation mittelbar von entscheidender Bedeutung für das Analysenergebnis.

1. *Einfluß der Äthylalkoholkonzentration.* Um festzustellen, welcher Anteil des ursprünglich vorhandenen Methanols nach der Oxydation in Form seines Oxydationsproduktes Formaldehyd tatsächlich vorliegt, wurden Modellversuche folgender Art durchgeführt: Eine wäßrige Lösung von beispielsweise 20,7 mg/l Formaldehyd und 20 ml/l Äthylalkohol (95 Gew.%) wurde in derselben Weise ohne vorangegangene Oxydation behandelt wie eine Lösung, die 136 mg/l Methanol neben 20 ml/l Äthylalkohol enthielt, die aber der Oxydation unterworfen wurde. Die Colorimetrie ergab in beiden Fällen den gleichen Wert. Man sieht hieraus, daß von den ursprünglich vorhandenen 136 mg Methanol nur 22,1 mg – entsprechend 20,7 mg Formaldehyd – bei der Messung erfaßt wurden, das sind also 16%. Wurde die gleiche Formaldehydlösung auch noch der Oxydation unterworfen, so entsprach ihr Meßwert nur noch einer Methanolmenge von 46 mg/l. Von der ursprünglich vorhandenen Formaldehydmenge sind also 90 mg/l zerstört worden, das sind 66%. Wenn demnach von einer zu bestimmenden Menge Methanol nur 16% als Formaldehyd durch die Messung erfaßt und 66% durch die Oxydation zerstört werden, so müssen noch 18% in unveränderter Form vorliegen. Ohne Äthylalkoholzusatz werden sogar nur 3% der ursprünglichen Methanol-

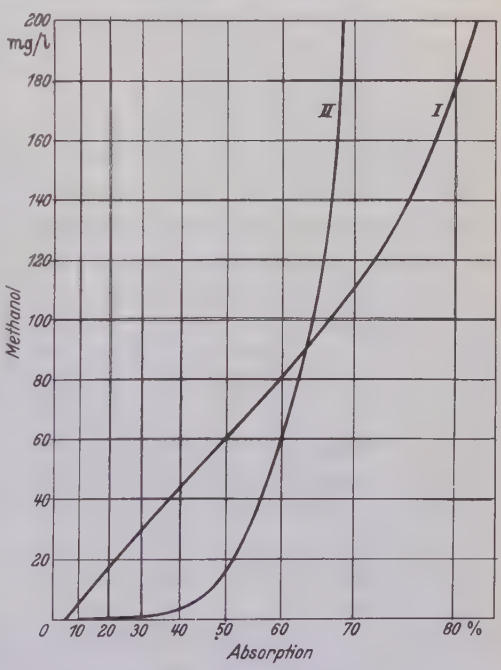


Abb. 45.
Absorption in Abhängigkeit vom Methanolgehalt. Kurve I nach dem Verfahren von Denigès. Kurve II nach dem Verfahren von Schryver.

menge als Formaldehyd erfaßt, weil das Permanganat dabei nur den Formaldehyd als oxydierbare Substanz vorfindet und weitgehend zerstört. Sicherlich sind die Schlußfolgerungen aus solchen Modellversuchen, bei denen das Methanol als Gleichgewichtskomponente fehlte, nicht ohne weiteres auf die komplizierteren Verhältnisse bei der Oxydation eines Methanol-Äthylalkoholgemisches übertragbar, doch rechtfertigen sie die Annahme, daß auch hier nur ein Bruchteil des Methanols bei der Bestimmung erfaßt wird. Das Ziel eines guten Bestimmungsverfahrens muß es sein, diesen Bruchteil möglichst groß und vor allem reproduzierbar zu gestalten.

2. *Einfluß der Temperatur.* Um den Einfluß der Temperatur auf den Oxydationsvorgang zu ermitteln, haben wir Proben, die 55 mg/l Methanol und 20 ml/l Äthylalkohol enthielten, bei verschiedenen Temperaturen oxydiert und den Methanolgehalt nach der Methode von Schryver bestimmt. Unter Anwendung der bei 20° aufgenommenen Eichkurve[1] ergaben sich folgende Werte:

Oxydationstemperatur	10°	20°	30°
gefundene Methanolmenge	38	55	58 mg/l

Die Differenz der Werte für 20° und 30° ist geringer als die der Werte für 10° und 20°, weil der Temperatureinfluß wegen der Erschöpfung des Permanganatvorrates geringer wird: Nach einer Reaktionsdauer von 10 Minuten bei 20° ist die Permanganatkonzentration bereits so stark vermindert, daß höhere Temperatur oder auch ein Überschreiten der Zeit keinen großen Einfluß mehr ausüben kann. Aus diesen Feststellungen ist ersichtlich, welche Bedeutung eine genaue Kontrolle der Temperatur für den Ausfall der Ergebnisse haben muß. Es genügt also keineswegs, die Reaktionsgefäße bei „Zimmertemperatur" sich selbst zu überlassen. Sie gehören in ein Wasserbad von konstanter Temperatur und müssen häufiger umgeschüttelt werden. Beides ist um so nötiger, als die Reaktion bekanntlich stark exotherm verläuft. Proben von der sonst üblichen Zusammensetzung, die bei

[1] Die Eichkurven (vgl. Abb. 45, S. 291) wurden erhalten, indem eine passend ausgewählte Reihe von Standardlösungen, die neben 20 ml Äthylalkohol im Liter genau abgemessene Mengen chem. reinen Methanols enthielten, unter den in dieser Arbeit genau beschriebenen Arbeitsbedingungen oxydiert und nach Farbstoffbildung colorimetriert wurden. Die Kurven I und II lassen deutlich erkennen, daß der Bereich größter Genauigkeit des Verfahrens von Schryver bei sehr niedrigem Methanolwerten liegt, da hier kleine Änderungen des Methanolgehaltes große Änderungen der Absorption zur Folge haben, während die Genauigkeit des Verfahrens nach Denigès im ganzen etwas geringer, dafür aber noch bei höheren Methanolgehalten ausreichend ist. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß die Ablesungen fehlerhaft werden können, wenn Spannungsschwankungen an der Colorimeterlampe auftreten, die die spektrale Zusammensetzung des Lichtes ändern.

einer Lufttemperatur von 20° im Reagensglasgestell angesetzt wurden, zeigten folgenden Temperaturgang:

Zeit i. Min.	0	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temper.	20,0°	22,7°	23,9°	24,7°	25,2°	25,4°	25,4°	25,3°	25,1°	24,9°	24,7°

Gemessen wurde die Temperatur in der Mitte der nicht bewegten Flüssigkeit. Die nach dem Umschütteln abgelesene Mischtemperatur ist etwa 0,5° niedriger. Diese Beobachtung beweist, daß innerhalb des Reaktionsgemisches ein schädliches Temperaturgefälle herrscht, welches durch häufiges Umschütteln beseitigt werden muß.

C. Praktische Ausführung.

1. *Einstellen der Alkoholkonzentrationen.* Aus dem Gesagten ergibt sich, daß das Untersuchungsmaterial zunächst in geeigneter Weise für die Analyse vorbereitet werden muß. Die zur Methanolbestimmung verwandte Flüssigkeit soll außer Äthylalkohol und Wasser keine wesentlichen Mengen von Fremdstoffen enthalten. Die Konzentration der beiden Alkohole soll so bemessen sein, daß die des Äthylalkohols immer auf die gleiche Höhe (z. B. 20 ml/l, 95 Gew.%) gebracht wird, während sich die Methanolmenge in einem geeigneten Bereich der Eichkurve hält. Daher wird zunächst der Alkoholgehalt der Originalprobe mit etwa 1% Genauigkeit – am besten durch Spindelung – ermittelt. Ein dem zu erwartenden Methanolgehalt entsprechendes Volumen wird mit einer Meßpipette in einen Meßkolben eingebracht. Mit einer zweiten Meßpipette erfolgt nötigenfalls ein Zusatz von reinstem Äthylalkohol (95 Gew.%, methanolarm). Die Äthylalkoholmenge, die bereits mit der Methanolprobe eingetragen wurde, ist dabei natürlich in Anrechnung zu bringen. Besteht keinerlei Anhalt für die Beurteilung des Methanolgehaltes, so ist ein orientierender Vorversuch erforderlich.

2. *Oxydation des Methanols zu Formaldehyd.* Aus dem bis zur Marke mit Wasser aufgefüllten Meßkolben bringt man 5 ml in ein Reagensglas, pipettiert 2 ml $KMnO_4$-Lösung (Reag. Nr. I 1)[1] hinzu, mischt durch kurzes Umschütteln und stellt in einem Wasserbad von 20° ab. Mindestens einmal in jeder Minute wird das Umschütteln wiederholt und nach Ablauf von genau 10 Minuten die Oxydation unterbrochen.

Bis zu diesem Stadium ist der Arbeitsgang für beide Methoden der gleiche. In der anschließenden Weiterbehandlung wird folgendermaßen verfahren:

[1] Ein Verzeichnis der benutzten Geräte sowie der erforderlichen Reagenzien findet sich am Schluß der Arbeit.

3a) *Farbreaktion nach der Methode von Denigès.* Die Oxydation wird durch Zugabe von 2 ml Oxalsäurelösung (Reag. Nr. I 2) unterbrochen. Man kühlt wieder auf 20° ab und bringt 5 ml Fuchsin-Bisulfit-Lösung (Reag. Nr. I 3) ein. Danach verschließt man mit dem Daumen und schüttelt kräftig mehrere Male, bis der Überdruck der entweichenden Kohlensäure beseitigt ist. Nun füllt man in ein Colorimeterröhrchen und stellt dieses gut verschlossen in ein Wasserbad von 20°.

Die bald erkennbare Färbung erreicht erst nach mehreren (5 bis 7) Stunden ihr Maximum und klingt dann langsam wieder ab. Sie wird in ihrem zeitlichen Verlauf, in Farbton und Farbintensität zunächst natürlich von der Methanolkonzentration beeinflußt, zeigt daneben aber eine starke Temperaturabhängigkeit. Dieser Umstand darf auch beim Arbeiten mit Vergleichslösungen nicht außer acht gelassen werden.

In der folgenden Übersicht ist der Verlauf der Farbstoffbildung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur dargestellt. Zur Untersuchung gelangten Lösungen von ca. 20 mg/l Formaldehyd.

% Absorption in Abhängigkeit von der Zeit.

Temperatur	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	24	36	48	Stunden
13°	26,0	41,0	51,5	59,5	63,9	66,1	67,4	68,5	69,0	69,5	70,0	70,0	66,0	65,0	
19··· 20°	44,0	58,0	64,0	67,9	68,9	70,0	69,5	69,5	69,5	68,0					
24··· 25°	56,0	63,0	67,9	68,0	68,4	66,4	64,0	62,5	60,5	58,0					
30°	54,0	61,0	61,2	58,9	56,1	51,5	46,3	42,5							

Wie ersichtlich, stellt sich das Maximum der Farbintensität bei niedrigerer Temperatur zwar später ein als in der Wärme, erreicht dafür aber einen höheren Betrag.

Zur Abkürzung der Versuchsdauer könnte man auf die Erfassung der größten Farbintensität verzichten, indem man die Reaktion durch Wärme beschleunigt[1] oder aber die Messungen zu einem früheren Zeitpunkt ausführt. In beiden Fällen gelangt man jedoch zu weniger guten Ergebnissen. Wir hatten zuweilen den Eindruck, als ob die Farbstoffbildung in den ersten 3 Stunden irgendwie oscillierte. Abwandlungen in der Zusammensetzung der Reagenzien, wie sie von verschiedenen Autoren angegeben werden, haben nach unseren Feststellungen keinen wesentlichen Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Farbstoffbildung. Die Methode Denigès erscheint daher bei allen ihren sonstigen Vorzügen als genaues analytisches *Schnellverfahren* nicht geeignet. Die folgende tabellarische Übersicht wurde lediglich zur orientierenden Beurteilung des Endresultates zusammengestellt. Die Farbstoffbildung erfolgte bei 20°.

[1] Fischbeck, K. u. L. Neundeubel: diese Z. **104**, 81 (1936).

% vom Endwert) der Absorption als Funktion der Zeit.*

Methanolmengen in mg/l	1	2	3	4	5	6	7	Stunden
191,5	83	94	97	98,7	99,5	100	100	
160,5	78	92	96	98,2	99,3	100	100	
134,6	74	89	95	97,8	99,0	100	100	
107,0	68	84	93	97,3	98,5	100	100	
77,8	62	81	89	96,8	98,0	100	100	
51,8	59	76	85	94,6	96,3	100	100	
31,1	60	75	85	95,0	97,0	100	98,2	
20,7	62	76	84	90,0	99,0	100	97,0	
10,4	66	80	85	93,0	100	100	95,0	

*) Also nicht die Absorption selber.

Soll das Ergebnis nicht durch Messung mittels Colorimeters, sondern nur durch direkten Vergleich mit Standard-Lösungen ermittelt werden, so ist nichts dagegen einzuwenden, wenn die Beurteilung, wie es meistens geschieht, bereits nach einer Stunde vorgenommen wird. Der subjektive Fehler bei dem letzteren Verfahren ist größer als die Unregelmäßigkeiten im zeitlichen Verlauf der Farbstoffbildung. Sorgfältige Oxydation und Beachtung der Temperatur während der Farbstoffentwicklung sind jedoch auch hier anzuraten.

Eine nach dem Zustandekommen der Farbe vorgenommene Verdünnung führt immer zu Fehlbestimmungen, da Tiefe und Nuance der Farbe ganz davon abhängen, welche Formaldehydkonzentration während der Farbstoffbildung vorlag. Proben mit geringem Methanolgehalt erscheinen rein blau, solche mit größeren Methanolmengen violett-rot. Durch nachträgliches Verdünnen wird am Farbton nichts geändert.

3b) *Farbreaktion nach der Methode von Schryver.* Die Unterbrechung der Oxydation darf nicht wie bei der Methode Denigès durch stark schwefelsaure Oxalsäurelösung erfolgen, weil der Farbstoff sich in Gegenwart starker Mineralsäure nicht bildet. Wir benutzten daher zunächst eine neutrale, etwa 2%ige H_2O_2-Lösung, stellten aber fest, daß nach der Zerstörung des Permanganats nun das H_2O_2 in schon geringem Überschuß die Oxydation weitertreibt und außerdem durch spurenweise Oxydation der später zugesetzten Salzsäure zu Cl_2 der Farbstoff ausgebleicht wird. Deshalb verwenden wir jetzt eine etwa 10%ige $NaHSO_3$-Lösung, die sich sehr bewährt hat.

Im einzelnen gestaltet sich der Arbeitsgang folgendermaßen: Die Oxydation wird nach genau 10 Minuten unterbrochen durch tropfenweises Zugeben einer $NaHSO_3$-Lösung (Reag. Nr. II 2) bis zur völligen Klärung. Ein Überschuß von mehr als einem Tropfen ist dabei tunlichst zu vermeiden. Man schüttelt das Reagensglas durch, damit sich der anhaftende Braunstein

völlig löst. Da die spätere Farbstoffbildung durch schweflige Säure gestört wird, muß der Überschuß an $NaHSO_3$ wiederum durch Zutropfen einer ca. 0,2 n bis 0,1 n $KMnO_4$-Lösung (Reag. Nr. II 3) beseitigt werden. Man gibt so viel $KMnO_4$-Lösung hinzu, daß die Probe nach kräftigem Umschütteln schwach rötlich gefärbt erscheint. Nun wird eine Prise (ca. 20 bis 40 mg) Phenylhydrazinhydrochlorid (Reag. Nr. II 4) eingetragen – der geringe Überschuß von $KMnO_4$ verschwindet dabei – und 1 ml einer Lösung von $K_3Fe(CN)_6$ (Reag. Nr. II 5) einpipettiert. Die Probe wird kräftig geschüttelt und für 5 Minuten bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die anfänglich grau-gelbe Fällung nimmt nach einigen Sekunden einen violetten Farbton an, dessen Nuance schon jetzt eine ungefähre Voraussage über den Ausfall der nachfolgenden Farbreaktion zuläßt: Bei geringem Methanolgehalt beobachtet man ein reines Grau-violett, während größere Methanolmengen eine rot-bräunliche Farbnuance erzeugen. Nach Ablauf von 5 Minuten gießt man etwa 4 ml konz. HCl (35 bis 37%ig) ein, stülpt um, bis sich der Niederschlag gelöst hat, und stellt die Probe zur Abkühlung und weiteren Reife für 5 Minuten in ein Wasserbad von Zimmertemperatur.

Zum subjektiven Vergleich mit Standardproben eignet sich diese salzsaure Farbstofflösung ganz gut, das Messen der Absorption mittels Photozelle verbietet sich jedoch, da die Flüssigkeit stets mehr oder weniger getrübt ist. Durch Zusatz von Salzsäure wird niemals völlige Klärung erreicht und bei Verwendung nicht völlig einwandfreier Chemikalien tritt die Ausflockung von blau gefärbten Fe-Cyan-Verbindungen störend hinzu. Filtration führt zu keinem Erfolg, zumal die Ausflockung der Cyankomplexe im Filtrat fortschreiten würde. Optische Leere läßt sich am besten dadurch erreichen, daß man mit einem Lösungsmittel ausschüttelt, das nur den organischen Farbstoff, nicht aber die suspendierten Fremdstoffe oder das überschüssige $K_3Fe(CN)_6$ aufnimmt. Besonders bewährt hat sich Amylacetat (Reag. Nr. II 6), von dem man beizeiten 5 ml auf die salzsaure Farblösung aufpipettiert; 5 Minuten nach dem erwähnten HCl-Zusatz wird kräftig ausgeschüttelt. Der Farbstoff geht dabei mit blaß-gelber bis orangefarbener Nuance in das Lösungsmittel über, während die störenden Begleitstoffe in der wässerigen Schicht verbleiben. Nach dem Ausschütteln mit Amylacetat läßt man die Probe kurze Zeit absitzen. Durch kräftiges Quirlen des Reagensglases zwischen den Handflächen läßt sich die Entmischung wesentlich beschleunigen. Ist die Trennung einigermaßen abgeschlossen, so wird der Inhalt in einen röhrenförmigen Scheidetrichter von etwa Reagensglasformat eingegossen und die wässerige Schicht abgetrennt. Man tropft nun etwa 1 ml konz. Salzsäure langsam ein, wobei diese in feiner Verteilung das Amylacetat durchdringt, es dabei sättigt, klärt und den roten Farbstoff hervortreten läßt. Ein Ausschütteln soll nicht vorgenommen werden, weil die Salzsäure dabei einen beachtlichen Teil des Farbstoffes aufnehmen würde. Man zieht die Salzsäure so lange unten ab, bis sich keine

wesentlichen Mengen mehr absetzen, trocknet die Abflußöffnung mit Filtrierpapier und läßt die Farblösung in das Colorimeterröhrchen fließen. Man versäume nicht, das Röhrchen vor der Messung spiegelblank zu polieren.

Die Absorption der Lösung nimmt in den ersten 5 bis 10 Minuten deutlich (oft über 1%) ab. Verursacht wird diese Erscheinung dadurch, daß in der Flüssigkeit anfangs noch winzige Salzsäure-Tröpfchen schweben, durch die das Licht zerstreut wird. Nachdem sich die Tröpfchen völlig aufgelöst haben, tritt das Minimum der Absorption ein, hält sich etwa eine Stunde lang konstant und nimmt dann stündlich um etwa 0,5% wieder zu.

D. Vergleichende Wertung der beiden Methoden.

Beide Methoden haben ihre Vorzüge und Nachteile. Die Methode Denigès ist einfacher in der Ausführung. Ein ungefähres Ergebnis ist allerdings erst nach Ablauf einer Stunde zu erhalten; Präzisionsmessungen dauern mehrere Stunden und erfordern genaue Einhaltung konstanter Temperatur. Die Methode Schryver liefert trotz des größeren Arbeitsaufwandes schon nach $^1/_2$ Stunde vorzügliche Ergebnisse, vorausgesetzt, daß man über ein gutes Colorimeter verfügt.

Hinsichtlich des günstigsten Meßbereiches ergänzen sich beide Methoden: Nach der Methode Denigès arbeitet man am besten mit Methanolkonzentrationen von 40 bis 140 mg/l, während der günstigste Bereich der Methode Schryver zwischen 10 und 60 mg/l liegt.

Im Hinblick auf die Genauigkeit sind beide Methoden etwa gleichwertig. Auf Grund zahlreicher Versuche ergibt sich hinsichtlich der Größenordnung der Fehler ungefähr folgendes Bild: Der vorbereitenden Oxydation haftet trotz sorgfältiger Ausführung ein Fehler von etwa $\pm$ 2% an. Bei den nachfolgenden Arbeitsgängen muß man bei der Methode Denigès ungefähr mit einem weiteren Fehler von $\pm$ 0,5% und bei der Methode Schryver mit einem solchen von $\pm$ 1% rechnen. Die Genauigkeit der Bestimmung kann also mit etwa 0 bis 3% Abweichung vom Betrag des Sollwertes veranschlagt werden.

E. Der qualitative Nachweis von Methanol.

Die Methode Schryver eignet sich wegen ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit (0,2 bis 0,3 mg/l Formaldehyd werden noch deutlich angezeigt) sehr gut zum Nachweis von Methanolspuren. Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren von Fendler und Mannich[1] u. Pfyl, Reif u. Hanner[2],

[1] Fendler, G. u. C. Mannich: Z. Nahrungs- u. Genußmittel **11**, 354 (1906); vgl. diese Z. **48**, 310 (1909); **50**, 593 (1911).

[2] Pfyl, B., G. Reif u. A. Hanner: Z. Nahrungs- u. Genußmittel **42**, 221 (1921); Chem. Ztg. **45**, 1220 (1921); vgl. diese Z. **70**, 70 (1927).

bei denen bei der vorbereitenden Oxydation leicht gesündigt werden kann und die Beurteilung der Farbreaktion oft recht unsicher ist, gestattet unsere Modifikation der Methode Schryver den eindeutigen und sicheren Nachweis von Methanolmengen unter 1 mg/l[1] und erlaubt dabei noch Konzentrationen von 1 bis 2 mg/l[1] quantitativ zu erfassen. Im Laufe unserer Arbeiten haben wir zahlreiche Proben von Primasprit untersucht und bisher keine einzige gefunden, in der mit der Methode Schryver nicht einige mg/l Methanol nachgewiesen werden konnten.

Verwendete Geräte: Universalcolorimeter von Dr. B. Lange, 2 Gibson-Filter, 5 ml KPG-Einsatzröhrchen.

Erforderliche Reagenzien: I. Methode Denigès.

1. $KMnO_4$-Lösung: 3,2 g $KMnO_4$ auflösen in ca. 50 ml warmem Wasser, nach dem Abkühlen mit 15 ml H_3PO_4 (85%) und Wasser auf 100 ml auffüllen.
2. Oxalsäurelösung: 7 g Oxalsäure eintragen in etwa 40 ml Wasser, langsam 50 ml konz. H_2SO_4 zugeben und nach Auflösung und Abkühlen auf 100 ml auffüllen.
3. Fuchsin-Bisulfit-Lösung (nach Grosse-Bohle): 0,1 g Fuchsin heiß auflösen in ca. 50 ml Wasser, 1,25 g Na_2SO_3 (oder 2,5 $Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$) heiß auflösen in ca. 40 ml Wasser, nach dem Abkühlen beide Lösungen zusammengeben und mit 1 ml HCl 37% (oder 1,5 ml HCl 25%) und Wasser auf 100 ml auffüllen. Die Lösung wird nach kurzer Zeit farblos. muß vor Gebrauch nötigenfalls filtriert und in brauner Flasche gut verschlossen aufbewahrt werden.

II. Methode Schryver:

1. $KMnO_4$-Lösung wie unter I 1 angegeben.
2. $NaHSO_3$-Lösung ca. 10%ig.
3. $KMnO_4$-Lösung ca. 0,2 n bis 0,1 n kleine Mengen nach Bedarf durch Verdünnen aus I 1 herzustellen.
4. Phenylhydrazin-hydrochlorid in Substanz, fein zerrieben.
5. $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung 2,5%, nötigenfalls filtrieren und in brauner, gut verschlossener Flasche aufbewahren.
6. Amylacetat, farblos und klar.

[1] Diese Angabe bezieht sich auf die Versuchslösung, nicht etwa auf die unverdünnte Originalprobe.

Ein Beitrag zur Bestimmung der niederen Fettsäuren nach der Halbdestillationsmethode.

Von

Heikki Suomalainen und Evi Arhimo.

Biochemische Abteilung des Alkoholuntersuchungslaboratoriums Helsinki.

(Eingegangen am 19. Juni 1944.)

Auf Grund des Prinzips von E. Duclaux hat G. Wiegner[1] eine Methode zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren ausgearbeitet, die dann von A. I. Virtanen und L. Pulkki[2] vereinfacht und zu einem allgemein angewendeten Analysenverfahren standardisiert worden ist[3].

Wiegner nimmt ähnlich wie F. D. Brown[4] das Verhältnis der verflüchtigten Molekülmengen und somit auch der Gewichtsanteile der Komponenten, in diesem Falle des Wassers und der Säure, als demjenigen in der Lösung proportional an. Bei der in jedem Augenblick stattfindenden Verflüchtigung kleiner Säuremengen dy und Wassermengen dx gilt also die Gleichung

$$\frac{dy}{dx} = k\frac{y}{x},$$

in der y der Gewichtsanteil der Säure und x der des Wassers in der Lösung ist. Nach dieser Gleichung ist das Verhältnis der verflüchtigten Komponenten dem Verhältnis ihrer Mengenanteile in der Lösung proportional.

Bei der Destillation von Säure-Wasser-Lösungen ist also k das Verhältnis der Molekülmenge des Säuredampfes zu derjenigen des Wasserdampfes in jedem Moment des Vorgangs und somit auch das Verhältnis der Teildruck-

[1] Wiegner G. u. J. Magasanik: Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **10**, 156 (1919); vgl. diese Z. **69**, 97 (1926); Chem.-Ztg. **43**, 656 (1919). – Wiegner G. u. H. Pallmann: Anleitung zum quantitativen agrikulturchemischen Praktikum, 2.Aufl., S. 299 (1938).

[2] Virtanen, A. I.: Soc. Sci. Fenn., Comm. Physico-Mathemat. **1**, Nr. 36 (1923); vgl. diese Z. **74**, 136 (1928). – Virtanen, A. I. u. L. Pulkki: Ann. Acad. Sci. Fenn. A **29**, Nr. 25 (1927); vgl. diese Z. **74**, 135 (1928). – J. Am. chem. Soc. **50**, 3138 (1928). – Siehe ferner Knetemann, A.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 950 (1928). – Osburn, O. L., H. G. Wood u. C. H. Werkman: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **8**, 270 (1936).

[3] Knetemann, A.: (a. a. O.) hat ebenfalls bei niederen Fettsäuren in verdünnten Lösungen die Werte für k bestimmt und dabei Werte erhalten, die sich in bezug auf ihre Größenordnung vollauf mit den anderweitig gewonnenen Resultaten decken. Die Abweichungen zwischen den Analysenergebnissen der verschiedenen Autoren dürften sich zum Teil auf den verschiedenen Reinheitsgrad der verwendeten Präparate zurückführen lassen, wie auch Osburn, Wood u. Werkman (a. a. O.) geltend machen.

[4] J. chem. Soc. London **39**, 517 (1881).

änderung des Säuredampfes zu der des Wasserdampfes. Schon WIEGNER hat hauptsächlich in Anlehnung an die Untersuchungen von D. KONOWALOW[1] über den Dampfdruck von Lösungen, in betreff der Propionsäure jedoch abweichend, dargetan, daß der Wert von k in Ameisensäure- und Essigsäure-Wasser-Lösungen bei zunehmender Konzentration *steigt*, in Propionsäure- und Buttersäure-Wasser-Lösungen hingegen *sinkt*. In verdünnten Säurelösungen, bei denen man annehmen kann, daß es sich bei der Verdampfung lediglich um die Löslichkeit des Säuredampfes in reinem Wasser handelt, sind die Dampfdruckkurven bei zunehmender Konzentration praktisch gleichgerichtet, und die Konstante kann nach WIEGNER als unverändert betrachtet werden. Aus den von S. PREISS[2] dargelegten Beobachtungen über das Verhalten der Essig- und Buttersäure-Lösungen beim Destillieren dürfte die oben erwähnte Erscheinung jedoch auch hinsichtlich der verdünnten Säurelösungen und besonders der Essigsäure wohl deutlich hervorgehen.

VIRTANEN und PULKKI haben auch bei verdünnten – worunter nach DUCLAUX die Konzentrationen unter 2% gehören – Säurelösungen verschiedener Konzentrationen eine relativ beträchtliche Änderung des Wertes von k und damit auch der Halbdestillationskonstante nachgewiesen. Den von ihnen veröffentlichten experimentellen Bestimmungen gemäß *steigt* indessen der Wert von k in verdünnten Säurelösungen bei zunehmender Konzentration durchgehend[3], außer bei der Essigsäure, bei der er sich auch noch in bedeutend über 2% liegenden Konzentrationen beinahe auf der gleichen Höhe wie in verdünnten Lösungen hält.

Indem es sich bei Anwendung des Halbdestillationsverfahrens zur Bestimmung der niederen Fettsäuren in Säuregemischen um eine Gruppe von Gleichungen mit in der Regel mindestens zwei Unbekannten handelt, erhalten auch geringfügige Fehlerquellen einen beträchtlichen Einfluß auf das Endergebnis. Daher mögen hier nachstehend die Werte mitgeteilt werden, die wir bei der Bestimmung der Abhängigkeit der Halbdestillationswerte verdünnter wäßriger Lösungen der niederen Fettsäuren von der Konzentration der Lösung erreicht haben.

[1] Ann. Phys. **14**, 34 (1881).

[2] Biochem. Z. **306**, 130 (1940).

[3] Herr Dr. techn. L. H. PULKKI hat jedoch mündlich freundlichst mitgeteilt, daß der Wert von k auch in seinen Bestimmungen bei der Buttersäure in größeren Konzentrationen von 0,4 n beginnend, deutlich abnahm, wie es die folgenden Werte zeigen.

Normalität der Lösung	k	Halbdestillationswert %
0,26	2,02	75,3
0,43	1,92	73,5
0,88	1,71	69,4

Versuchsteil.

Die Methodik. Die Halbdestillationen wurden unter genauer Befolgung des von VIRTANEN und PULKKI standardisierten Verfahrens ausgeführt; zur Temperierung der überdestillierenden Flüssigkeit wurde jedoch der als Vorlage dienende, 100 ml fassende Meßkolben während der Destillation im Wasserbad bei + 20° C gehalten. Die Destillationszeit betrug 60 Min.

Die Säurelösungen wurden mit destilliertem, durch Kochen von Kohlendioxyd befreitem Wasser bereitet. Die Bestimmung ihrer Normalität erfolgte in einer abgetrennten Probe von 200 ml. Die Titrationen wurden je nach der Konzentration der Säurelösung mit 0,02–3,0 n Natronlauge gegen Phenolphthalein durchgeführt.

Die Reagenzien. Die Halbdestillationswerte wurden unter Verwendung folgender Reagenzien bestimmt:

Ameisensäure;
Essigsäure, frei von höheren Homologen für analytische Zwecke;
Propionsäure rein;
Buttersäure, normal, reinst (frei von Capron- und Essigsäure).

Sämtliche Reagenzien waren KAHLBAUM-Präparate der SCHERING AG. in Berlin.

Die Analysenergebnisse.

Die mitgeteilten Zahlen sind durchweg Mittelwerte von mindestens zwei Parallelbestimmungen.

	Normalität der Lösung	k	Halbdestillationswert in %
Ameisensäure	0,00471	0,359	22,05
	0,05246	0,386	23,48
	0,29975	0,399	24,16
Essigsäure	0,00507	0,661	36,77
	0,05026	0,665	36,93
	0,29730	0,679	37,52
	1,00613	0,716	38,56
Propionsäure	0,00534	1,268	58,46
	0,05000	1,276	58,71
	0,10175	1,283	58,90
	0,20489	1,285	58,97
	0,29779	1,284	58,93
	0,49828	1,273	58,61
	1,02603	1,229	57,33
	1,99536	1,065	52,21
	2,98775	0,891	46,08
Buttersäure	0,00528	1,938	73,90
	0,00817	1,946	74,05
	0,01054	1,967	74,42
	0,01982	1,994	74,90
	0,02966	1,995	74,91
	0,04164	1,998	74,97
	0,04923	1,994	74,90
	0,09768	1,989	74,80
	0,30196	1,955	74,21

Die Verwertung der Versuchsergebnisse.

Für die Berechnung der Mengenverhältnisse der Säuren in Zweisäu gemischen haben wir ein Nomogramm nach dem beigefügten Sche (Abb. 46) konstruiert, von dem die prozentuale Zusammensetzung mitt des erreichten Halbdestillationswertes mit Kenntnis der Komponent direkt abzulesen ist.

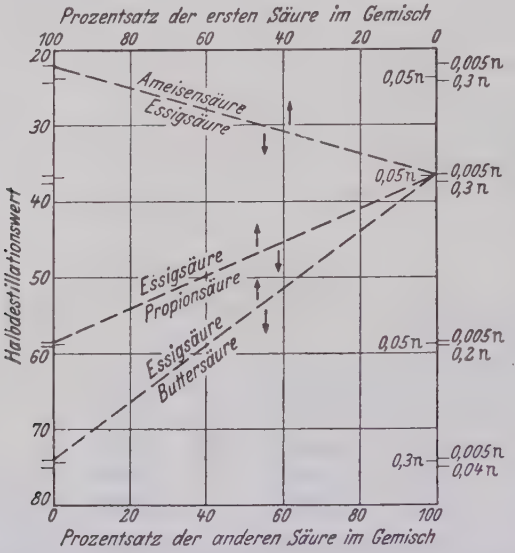


Abb. 46. Schema eines Nomogramms zur Berechnung der prozentualen Zusammensetzung eine Zweisäurengemisches.

Die Verdampfungsdrucke der Säuren sind aber nicht voneinander u abhängig, sondern werden untereinander durch ihre Dissoziation beeinflu Ohne Rücksicht auf die verschiedenen Dissoziationskonstanten ist es dar nicht ohne weiteres möglich, die Konzentrationen der Komponenten d der Halbdestillation unterworfenen Säuregemisches sowohl einzeln als a zusammengesetzt[1] als Grundlage der Berechnung zu verwenden. Der Ha destillationswert der schwächeren Säure wird nämlich durch Unterdrücku der Dissoziation anscheinend nach einer höheren Stufe der Konzentrati verschoben.

Zusammenfassung.

Die Verschiebung der Halbdestillationswerte der *verdünnten* Lösung der niederen Fettsäuren je nach der Konzentration wurde auf Grund c Untersuchungen von Konowalow und von Wiegner nachgeprüft.

[1] Siehe S. 299, Anm. 2.

Wie aus den Analysenergebnissen hervorgeht, steigt sowohl der Wert von k als auch der Halbdestillationswert bei Ameisensäure und Essigsäure, deren Halbdestillationswert kleiner als 50% ist, in verdünnten Lösungen *fortgesetzt* mit zunehmender Konzentration der Lösungen. Bei der Propionsäure und der Buttersäure dagegen, bei denen der Halbdestillationswert schon über 50% beträgt, *wächst der Wert von k nur bis zu einer bestimmten, verhältnismäßig niedrigen Konzentration* – bei der Propionsäure 0,2 n und bei der Buttersäure 0,04 n – *an, um von da fortan zu sinken.*

Beim Analysieren von Zweisäurengemischen, in denen das Aufeinanderwirken der Säuren infolge ihrer verschiedenen Dissoziationskonstanten die Verhältnisse kompliziert, sind die erhaltenen Ergebnisse nicht direkt zu verwerten.

Diese Arbeit schließt sich an die Erklärung der Methodik an, die bei dem auf Anregung des Herrn Professor Dr. Unto Vartiovaara durchgeführten Untersuchungen über die bakterielle Cellulosezersetzung gegeben wurde.

Colorimetrische Peroxydbestimmung in Fetten und Ölen.

Von

H. Erdmann und F. Seelich.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

(Eingegangen am 14. Juni 1944.)

Bei der Oxydation von Fetten und Ölen kommt es bekanntlich primär zur Bildung von Peroxyden[1], so daß die Aufklärung des Reaktionsverlaufes eine zuverlässige Bestimmungsmethode des Peroxydgehaltes voraussetzt. Die üblichen Methoden zur Bestimmung von Peroxyd erfahren im vorliegenden Falle eine wesentliche Einschränkung durch die Notwendigkeit, Reagens- und Analysensubstanz in homogener Lösung miteinander reagieren zu lassen. Damit scheiden die in wäßriger Lösung üblichen Methoden (Zinn^{II}-chlorid, Titan^{III}-chlorid u. a.) aus, weil das Ausschütteln von Fettlösungen mit Wasser immer unvollständige Werte ergibt. Dagegen wird eine Reihe von jodometrischen Methoden angegeben[2], die eine Peroxydbestimmung in organischen Lösungsmitteln ermöglichen. Am gebräuchlichsten ist die Methode nach C. H. Lea in der Modifikation

[1] Moureu, Ch. u. Ch. Dufraisse: C. r. **186**, 196 (1928). – J. Soc. Chem. Ind. **47**, 819, 849 (1928).

[2] Marks, S. u. R. S. Morrell: Analyst **54**, 503/4 (1929); vgl. diese Z. **88**, 237 (1932). – Täufel K. u. J. Köchling: Fette u. Seifen **45**, 492/93 (1938).

von K. Täufel und J. Köchling[1]. Man löst die Fettprobe in einem Gemisch von Chloroform/Eisessig (1:2) und gibt dazu unter besonderen Vorsichtsmaßregeln Kaliumjodid. Das freigewordene Jod wird mit Natriumthiosulfat titriert. Bei der jodometrischen Peroxydbestimmung können aber in Gegenwart von ungesättigten Verbindungen dadurch zu niedrige Werte erhalten werden, daß ein Teil des durch Peroxyd ausgeschiedenen Jods wieder von Doppelbdindungen angelagert wird. Nach W. Treibs[2] können neben Peroxyden auch Keton-, Diketon- und Oxygruppen Jod abscheiden, was eine weitere Unsicherheit dieser Methode bedingt. Außerdem ist die Lea-Methode für Serienversuche etwas umständlich auszuführen. Aus diesen Gründen haben wir eine colorimetrische Peroxydbestimmung auf der Grundlage des Systems EisenII-sulfat/Ammoniumrhodanid in dem ternären Lösungsmittelgemisch Wasser/Methanol/Benzol zu einer Schnellmethode ausgearbeitet, die trotz Verwendung sehr geringer Substanzmengen eine außerordentliche Empfindlichkeit aufweist.

Die Anwendung des Systems EisenII-sulfat/Ammoniumrhodanid zur Peroxydbestimmung in Benzinen und organischen Peroxyden ist von J. A. C. Jule und C. P. Wilson[3], später von C. A. Young, R. R. Vogt und J. A. Nieuwland[4] bereits beschrieben und in zahlreichen Treibstoff-Untersuchungen von anderer Seite[5] benutzt worden. Dieser Methode liegt die Annahme zugrunde, daß 1 Mol Peroxyd 2 Mole EisenII-sulfat in saurer Lösung zu EisenIII-sulfat oxydiert. Die mit Ammoniumrhodanid entstehende Rotfärbung durch EisenIII-rhodanid wird entweder colorimetrisch bestimmt oder der Peroxydgehalt durch Titration mit TitanIII-chlorid auf Farblos ermittelt. Die Schwierigkeit liegt auch hier wieder in der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels. Während im einen Fall mit Aceton/Wasser (1:1) ausgeschüttelt wird[3], ist im anderen Fall[4] Methanol das ausschließliche Lösungsmittel. Da aber eine ganze Reihe von Fetten und Ölen, vorwiegend die auf paraffinischer Basis, in Methanol nicht löslich ist, bleibt die Anwendung dieser Bestimmungsmethode begrenzt. Die Einwände, die gegen die Methode von Jule und Wilson[1] durch H. Hock und O. Schrader[6] und H. Schildwächter[7] u. a. erhoben wurden, sind, wie H. Koch und H. Pohl[8] nachweisen konnten, zu einem wesentlichen

[1] Fette und Seifen **45**, 492/93 (1938).

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 203, 331, 632, 925 (1942).

[3] Jule, J. A. C. u. C. P. Wilson: Ind. eng. Chem. **23**, 1254 (1931).

[4] Young, C. A., R. R. Vogt u. J. A. Nieuwland: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 8, 198 (1936).

[5] Morrell, J. C., C. G. Dryer, C. D. Lowry jun. u. G. Egloff: Ind. eng. Chem. **26**, 497, 655, 885 (1934); **28**, 465 (1936). – Morrell, J. C., W. L. Benedict u. G. Egloff: Ind. eng. Chem. **28**, 122, 448 (1936).

[6] Brennstoffchemie **18**, 6 (1937); vgl. diese Z. **118**, 216 (1939/40).

[7] Brennstoffchemie **19**, 117 (1938).

[8] Brennstoffchemie **19**, 201 (1938).

Teil in der Art des verwendeten Lösungsmittels zu suchen. Die nach JULE und WILSON gebräuchlichen „Korrekturfaktoren" schwanken mit dem gewählten Lösungsmittel erheblich. Auch kann vermutet werden, daß das Versagen dieser Methode an definierten organischen Peroxyden darauf beruht, daß die betreffenden Verbindungen in den angewendeten Lösungsmitteln nicht vollständig molekular gelöst sind.

Das von uns angewendete Lösungsmittelgemisch Wasser/Methanol/Benzol hat den Anwendungsbereich der EisenII-sulfat/Ammoniumrhodanid-Methode dadurch wesentlich erweitert, daß eine Peroxydbestimmung mit allen Verbindungen durchgeführt werden kann, die in einer der drei Komponenten löslich sind. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Lösungsmittel ein ternäres System mit temperaturabhängigen Entmischungsgrenzen darstellt, das beim Auflösen eines homöopolaren Stoffes in ein quarternäres System übergehen kann. Wir haben zunächst festgestellt, daß von den verschiedenen binären Gemischen Methanol/Benzol das Verhältnis 4:6 volumenmäßig die größten Anteile einer wäßrigen und einer benzollöslichen Phase gleichzeitig in homogener Lösung aufzunehmen vermag. Dabei ist die Konstitution der benzollöslichen Phase von sehr verschiedenem Einfluß auf die Entmischungsgrenzen des quarternären Systems. So wird z. B. bei Paraffinölen mit steigender Kettenlänge die Entmischungsgrenze erniedrigt, d. h. je größer das Molekulargewicht eines Stoffes, um so kleiner ist sein homogenlösbarer Anteil am Gesamtsystem. Zur Bestimmung von Peroxyden in benzollöslichen Verbindungen haben wir die wäßrige Phase mit 2,5 ml in 100 ml Methanol/Benzol festgelegt und danach die maximale Einwage der Analysensubstanz jeweils bis knapp unter den Entmischungspunkt begrenzt. Diese Einwage beträgt z. B. für ein mittleres Paraffinöl ($D_{20°} = 0{,}8590$; $Visc._{20°} = 22{,}968$ c. p.; $Refr._{20°} = 1{,}47107$) 4 ml (3,44 g) auf 100 ml der Reagenslösung.

Der wäßrige Anteil dient zur Einführung des EisenII-sulfat/Ammoniumrhodanid-Systems in das organische Lösungsmittel. Darin liegt ein präparativer Vorteil, der es erlaubt, alle notwendigen Reagenzien in reinster Form und in definierten Verhältnissen als wäßrige Lösung zuzusetzen. Im Gesamtsystem des ternären Lösungsmittelgemisches verläuft die Farbreaktion in verschiedenen Punkten anders als in rein wäßriger Phase. Welches EisenIII-salz man als Farbträger in organischen Lösungsmitteln mit wäßrigen Anteilen anzusprechen hat, ist nicht eindeutig entschieden. Nach H. I. SCHLESINGER und H. B. VAN VALKENBURGH[1] ist das rotgefärbte Komplexsalz $Fe^{III}[Fe(CNS)_6]$ als Farbträger in allen Lösungsmitteln anzusehen, mit Ausnahme von Wasser und Alkohol, bei denen ein Gleichgewicht zwischen der undissoziierten Verbindung $Fe^{III}[Fe(CNS)_6]$ und dem in Wasser ebenfalls rotgefärbten $[Fe(CNS)_6]'''$ – Anion bestehen soll.

[1] J. Am. chem. Soc. **53**, 1212, 1214, (1931); vgl. diese Z. **104**, 52 (1936).

In absolutem Äthanol haben A. Rosenheim und R. Cohn[1] das in Alkoho violett gefärbte komplexe Anion $[Fe(CNS)_6]'''$ durch Überführungsmes sungen nachgewiesen, während bei Zufügen von Wasser eine Farbänderun in Rot eintrat und dissoziierte komplexe Anionen nicht mehr nachzuweise waren. In Benzol haben Schlesinger und van Valkenburgh durch Be stimmung der Gefrierpunkterniedrigung das Molekulargewicht der undis soziierten Verbindung $FeIII[Fe(CNS)_6]$ gefunden. In wasserfreiem Me thanol/Benzol haben wir bei CNS′-Überschuß ebenfalls eine Violettfärbun erhalten, die beim Zufügen von Wasser in Rot überging, so daß man an nehmen darf, daß im Falle des gewählten ternären Lösungsmittelgemische das Gleichgewicht der Rhodankomplexe zugunsten der undissoziierte Verbindung $FeIII[Fe(CNS)_6]$ verschoben ist.

Infolge des geringen Wasseranteils im Gesamtsystem ist der entstehend Eisen III-rhodanidkomplex gegenüber Veränderungen durch Dissoziatio und Hydrolyse weitgehend stabilisiert. Schon L. Andrews[2] hat beobachte daß die Farbtiefe des Komplexes in nichtwäßrigen Lösungsmitteln b deutend stärker ist als in Wasser (z. B. in Amylalkohol 4fache Intensität Dadurch erfährt die Empfindlichkeit der Reaktion eine erhebliche Steig rung. Weiter treten keine Farbverblassungen auf, welche die colorimetri sche Eisenbestimmung mit Alkalirhodanid in wäßrig saurer Lösung s stark beeinträchtigt hatten. In dem von uns angewendeten Lösungsmitt gemisch bleibt die einmal erreichte Farbintensität tagelang vollkomm konstant. Das von K. Steinhäuser und H. Ginsberg[3] vorgeschlage Ausschütteln wäßriger EisenIII-rhodanidlösungen mit SO_2-haltigem Äth zur Stabilisierung der Farbtiefe fällt daher bei dieser Peroxydbestimmu weg.

Beim Ansetzen der Reagenslösung kommt man aus den gleichen Gründe mit einem viel geringeren Alkalirhodanidüberschuß aus als normalerwei für Fe-Bestimmungen in wäßriger Lösung angegeben wird. Wir haben d Mol-Verhältnis 1 $FeSO_4$:12 NH_4CNS (aus praktischen Gründen ergi sich das Mol-Verhältnis 1:14,6) unseren Bestimmungen zugrunde gele bei dem nach G. Krüss[4] das Adsorptionsmaximum liegen soll. Dieses Ve hältnis hat sich bei den großen Verdünnungen, die zum Colorimetrier notwendig sind, immer als ausreichend erwiesen.

Bei der Empfindlichkeit dieser Farbreaktion ist die Herstellung ein an EisenIII vollkommen freien EisenII-sulfatlösung erforderlich. Man h vorgeschlagen, eine nicht immer ganz vermeidbare Rotfärbung der Reagen

---

[1] Z. anorg. Chem. **27**, 280, 300 (1901).
[2] Chem. N. **70**, 165 (1894).
[3] Diese Z. **104**, 385 (1936).
[4] Colorimetrie und quantitative Spektralanalyse, 2. Aufl., S. 226 (1909).

lösung vom späteren Analysenergebnis in Abzug zu bringen,[1] oder die Reagenslösung über Eisenspänen mit Säure zu reduzieren.[2] Dadurch gelangen aber so viele Unsicherheiten in die Methode, daß sie für Absolutmessungen nicht mehr in Frage kommt. Wir sind daher von einer Stammlösung ausgegangen, die EisenII-sulfat in saurer wäßriger Lösung enthält, und haben diese vor dem Eintragen in das organische Lösungsmittel mit einem kleinen Silberreduktor reduziert. Die saure EisenII-sulfatlösung passiert dabei ein senkrechtes Rohr, das mit schwammigem Silber gefüllt ist. Herstellung und Anwendung des Silberreduktors haben wir nach den Angaben von G. H Walden, L. P. Hammett und S. M. Edmonds[3] durchgeführt. Der Säuregehalt der EisenII-sulfatlösung muß dabei so bemessen sein, daß einerseits der Reduktor seine volle Leistungsfähigkeit behält, andererseits die optimale $H^{\cdot}$-Konzentration in der Reagenslösung erreicht wird, die zur Durchführung der Peroxydbestimmung mit EisenII-sulfat/Ammoniumrhodanid notwendig ist. Es hat sich herausgestellt, daß diese Bedingungen erfüllt sind, wenn 100 ml Stammlösung (1% EisenII-sulfat) 1 ml konz. Salzsäure (D 1,19) enthalten. Der Silberreduktor reduziert bei diesem Säuregehalt noch Verunreinigungen von 5% EisenIII-salz vollständig. Das ist ein Betrag, der bei sauberem präparativen Ansatz einer EisenII-sulfatlösung niemals erreicht wird. Der Säureverbrauch des Reduktors ist infolge des sehr kleinen EisenIII-Ionen-Gehaltes der Stammlösung außerordentlich gering (unter 5 mg HCl/100 ml Lösung). Seine Verwendbarkeit ist praktisch unbegrenzt, da an Silber nur die minimale Menge verloren geht, die der Löslichkeit des Silberchlorids entspricht.

Schwefelsäure kann man zum Ansäuren der Stammlösung nicht verwenden. Zwar reduziert ein für diesen Fall geeigneter Cadmiumreduktor die EisenIII-anteile der sauren EisenII-sulfatlösung ebenfalls quantitativ, dagegen tritt in der fertigen Reagenslösung sehr bald Rotfärbung durch katalytische Oxydation des Methanols ein. Demzufolge macht sich bei den Peroxydbestimmungen eine dauernd ansteigende Farbvertiefung bemerkbar.

Die gesamte Umstellung der Methode auf Salzsäure und EisenII-chlorid ist ebenfalls ungünstig, weil EisenII-sulfat gegenüber EisenII-chlorid präparativ und in seiner Haltbarkeit gegen Luft und Feuchtigkeit stark überlegen ist.

Für die Farbtiefe sehr verdünnter wäßriger EisenIII-rhodanidlösungen ist eine bestimmte $H^{\cdot}$-Konzentration optimal, was bereits von H. Lachs

[1] Young, C. A., R. R. Vogt u. J. A. Nieuwland: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **8**, 198 (1936).

[2] Jule, J. A. u. C. P. Wilson: Ind. eng. Chem. **23**, 1254 (1931).

[3] J. Am. chem. Soc. **56**, 350 (1934); vgl. diese Z. **107**, 287 (1936); siehe auch: E. Merck, Darmstadt „Der Tri-o-Phenanthrolin-Ferro-Komplex und Cerisulfat in der maßanalytischen Praxis" (1938).

und H. Friedenthal[1] und von H. W. van Urk[2] beobachtet worden ist. Bei der von uns gewählten Säurekonzentration (2,2 mg HCl/100 ml-Lösung) wird das Intensitätsmaximum der Rotfärbung in Gegenwart von Peroxyden innerhalb weniger Minuten erreicht. Die maximale Farbtiefe für einen bestimmten Peroxydgehalt zugefügter Analysensubstanz bleibt tagelang konstant.

Wir geben im folgenden eine genaue Darstellung des Ansatzes einer für Peroxydbestimmungen geeigneten Reagenslösung.

1. Apparatur zur Herstellung und Aufbewahrung der Reagenslösungen (Abb. 47 und 48).

Zur Aufbewahrung der Stammlösung dient eine braune 2-Liter-Flasche, an deren Schliffverschluß sich ein Eintrittsrohr für CO_2-Gas, ein Steigrohr und ein Quecksilberüberdruckventil befinden. An das Steigrohr schließen

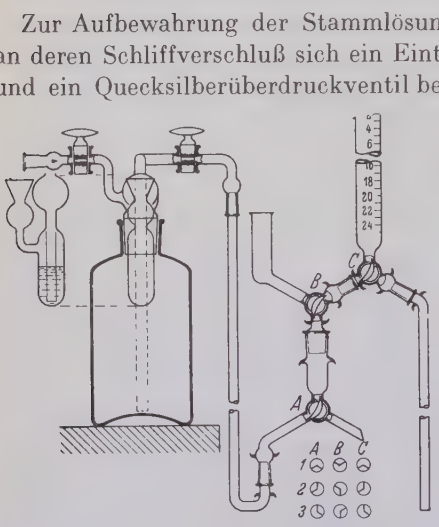


Abb. 47.
Vorratsgefäß der Stammlösung.

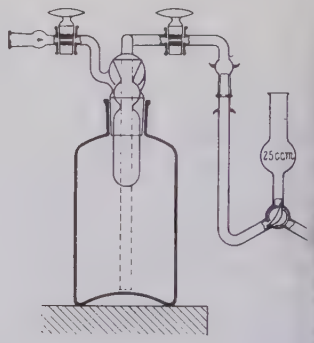


Abb. 48.
Vorratsgefäß der Reagenslösung.

sich ein Zweiweghahn A, Reduktor, Zweiweghahn B, Aufbewahrungsgefäß für die Reduktorflüssigkeit, Zweiweghahn C, Bürette (30 ml) und Einlaufrohr an (Abb. 47).

Zur Aufbewahrung der fertigen Reagenslösung dient eine braune 1-Liter-Flasche, deren Schliffverschluß in gleicher Weise konstruiert ist wie bei dem Gefäß zur Aufbewahrung der Stammlösung. An das Steigrohr schließt ein Zweiweghahn mit Meßgefäß für 25 ml an (Abb. 48).

2. Herstellung von $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$.

Man löst in einem 250-ml-Rundkolben mit *Bunsen*ventil, den man vor Gebrauch mit CO_2 ausspült, 7 g Eisen (Ferrum met. reduct. DAB 6.) in

[1] Biochem. Z. **32**, 130 (1911); vgl. diese Z. **51**, 714 (1912).
[2] Pharm. Weekbl. **63**, 1101/02 (1926); vgl. diese Z. **73**, 363 (1928).

200 ml 10%iger Schwefelsäure. Nach dem Erkalten fällt man nach N. A. Tananaeff[1] mit 500 ml Alkohol, saugt das ausgefallene EisenII-sulfat ($FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$) ab, wäscht mit Alkohol/Wasser (5:2) nach und trocknet im Trockenschrank bei 80° C. Das auf diese Weise gewonnene Salz ist, in einer braunen Pulverflasche aufbewahrt, monatelang haltbar.

3. Herstellung der Stammlösung.

Man kocht etwas mehr als 3 Liter dest. Wasser aus und läßt im CO_2-Strom erkalten. In einem 2-Liter-Meßkolben, der vorher mit Kohlendioxyd ausgespült wurde, löst man 20 g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ (entsprechend 4 g Fe) unter Zusatz von 20 ml konz. Salzsäure (D 1,19) und füllt bis zur Marke auf. Die Stammlösung wird in das beschriebene Aufbewahrungsgefäß, das vorher mit Kohlendioxyd ausgespült wurde, gefüllt und unter Kohlendioxyd aufbewahrt. Ein weiteres Liter mit Kohlendioxyd gesättigten Wassers benutzt man zur Herstellung einer 1%igen NH_4CNS-Lösung.

4. Herstellung des Reduktors.

In einer mit wenigen Tropfen Salpetersäure versetzten Lösung von 29 g $AgNO_3$ in 400 ml Wasser scheidet man durch Einhängen eines Elektrolytkupferbleches das metallische Silber unter lebhaftem Rühren ab. Man entfernt die Hauptmenge des Kupfers durch Dekantieren mit verd. Schwefelsäure, füllt den Reduktor mit aufgeschlämmtem Silber und wäscht mit verd. Schwefelsäure durch die Hähne B und A, bis die Waschflüssigkeit keine Cu-Reaktion mehr gibt. Der Reduktor muß immer mit Flüssigkeit bedeckt sein. Nach jedem Gebrauch wird er mit einer Lösung von 1 ml konz. Salzsäure in 100 ml Wasser durch die Hähne B und A sorgfältig gespült. Im Ruhezustand bleibt er mit der gleichen Lösung gefüllt. Nach sehr langer Gebrauchszeit überzieht sich das Silber mit einer schwarzen Schicht von AgCl, die man durch Reduktion mit einem Stückchen Zink in verd. Schwefelsäure leicht wieder entfernen kann.

5. Herstellung der Reagenslösung.

Man stellt eine Mischung von Methanol/Benzol 4:6 her. Von einem Liter dieser Lösung pipettiert man 25 ml heraus und füllt den Rest in das mit Kohlendioxyd ausgespülte Aufbewahrungsgefäß für die Reagenslösung. Hierauf pipettiert man bei Stellung 1 des Hahnes C 20 ml der 1%igen NH_4CNS-Lösung in die Bürette und sperrt die Flüssigkeit mit 1 ml Benzol gegen Luft ab. Man setzt die Vorratsflasche der Stammlösung unter Kohlendioxyd-Druck und füllt den toten Raum bis zum Eintritt des Reduktors bei Stellung 1 des Hahnes A. Dann stellt man die Hähne A und B auf Stellung 2 und läßt langsam die EisenII-sulfatlösung in den

[1] Z. phys. Chem. **114**, 49, 51 (1925).

Reduktor eintreten, wobei die Aufbewahrungsflüssigkeit in das kleine Vorratsgefäß gedrückt wird. Sobald dieses gefüllt ist, dreht man den Hahn B auf Stellung 3 und läßt einige Milliliter Lösung bei C ohne Einlaufrohr herauslaufen. Dann dreht man Hahn C auf Stellung 2 und läßt 5 ml der reduzierten EisenII-sulfatlösung in die Bürette eintreten. Sollte dabei eine Rotfärbung bemerkbar sein, so ist der Ansatz zu verwerfen. Bleibt die Lösung dagegen farblos, so setzt man das Einlaufrohr bei C an, taucht dessen unteres Ende in die Methanol/Benzol-Lösung hinein und läßt die Bürette durch Drehen des Hahnes C auf Stellung 3 auslaufen. Nach jedem Ansatz wird der Reduktor in der beschriebenen Weise gespült. Ebenso ist es zweckmäßig, alle Apparateteile oberhalb des Reduktors mit heißem Wasser auszuspülen. Die Reagenslösung läßt man etwa 1 Tag unter reduziertem Druck der Kohlendioxyd-Bombe stehen, weil sonst durch die Löslichkeit des Kohlendioxyds ein Unterdruck entstehen kann. Man prüft die fertige Lösung durch Auscolorimetrieren der Färbung, die mit 25 ml Reagenslösung und 0,1 ml einer wäßrigen 0,01%igen H_2O_2-Lösung entsteht. Diese Färbung entspricht dann 10 γ H_2O_2.

6. Herstellung der Farbskala.

Man gibt in einen 50 ml Meßkolben 5 ml einer 30%igen wäßrigen KobaltII-chlorid-Lösung und füllt mit Methanol/Wasser (5:1), das 10 ml konz. Salzsäure (D 1,19) auf 100 ml Lösung, enthält bis zur Marke auf. Die erhaltene Färbung entspricht dann etwa 20 γ H_2O_2. Man stellt die Färbung mit Hilfe eines Colorimeters genau ein und stellt durch Verdünnen eine Farbreihe her mit Abstufungen von 2 γ im Bereich von 0–20 γ H_2O_2. Durch größere Anteile der KobaltII-chlorid-Lösung im Ansatz der Ausgangslösung läßt sich die Farbreihe bis 40 γ fortsetzen, jedoch ist die Genauigkeit der Ablesung in diesem konzentrierteren Bereich geringer.

In der beschriebenen Weise erhält man eine vollkommen farblose Reagenslösung, die allen colorimetrischen Ansprüchen genügt. In 25 ml dieser Lösung, die zur Peroxydbestimmung verwendet werden, sind neben Methanol/Benzol (4:6) folgende Bestandteile enthalten: 0,6222 ml H_2O, 1,25 mg $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (entsprechend 0,25 mg Fe), 5,00 mg NH_4CNS, 0,55 mg HCl. Die Einwage der Analysensubstanz richtet sich nach ihrer Löslichkeit unter Ausschluß der Entmischung und nach ihrem Peroxydgehalt. Am genauesten sind direkte Einwagen von etwa 0,5 g und weniger auf einer Torsionswaage. Man verwendet dazu kleine Mikrobechergläschen (0,3 mm Durchmesser, 3 mm Höhe), die man nach erfolgter Einwage in 30 ml fassende Schliffgefäße hineinwirft. Dann läßt man aus dem Vorratsgefäß, das unter Kohlendioxyddruck steht, 25 ml der Reagenslösung zulaufen. Dabei überzeugt man sich durch Beobachtung etwa auftretender Färbung am kugelförmigen Teil des 25 ml-Meßgefäßes von der Brauchbar-

keit der Reagenslösung. Man schüttelt ein paarmal um und wartet 5 Min., bis sich das Farbmaximum eingestellt hat. Ist die Färbung stärker als 40 γ H_2O_2 entspricht, dann muß die Einwage verkleinert bzw. die Analysensubstanz verdünnt werden. Für benzollösliche Stoffe benutzt man hierbei Methanol/Benzol (4:6) als Lösungsmittel und setzt von dieser Peroxydlösung 0,5 ml oder weniger aus graduierten Pipetten auf 25 ml Reagenslösung zu. (Bei wasserlöslichen Substanzen muß man beim Ansatz der Reagenslösung die Konzentration der zugesetzten Rhodanidlösung erhöhen, um den wäßrigen Anteil der Reagenslösung für die Aufnahme wäßriger Peroxydlösungen zu verkleinern. Zusatz von 5 ml 4%iger NH_4CNS-Lösung (anstatt 20 ml 1%iger Lösung) ermöglicht z. B. die Verwendung von 0,5 ml wäßriger Peroxydlösung zur Analyse. Bei kleineren Mengen muß mit Wasser auf 0,5 ml ergänzt werden.)

Die Farbintensitäten, die sich aus der Reaktion der Reagenslösung mit Lösungen bekannten H_2O_2-Gehaltes (geprüft durch Titration mit $KMnO_4$) übereinstimmend mit präparativ angesetzten Reagenslösungen bekannten EisenIII-Ion-Gehaltes ergaben, wurden zunächst mit einem Leitz-Photometer colorimetrisch bestimmt. Mit den hieraus gewonnenen Werten haben wir zur Abkürzung der Peroxydbestimmungsmethode eine Farbskala aufgestellt, in die man die Analysenwerte eingabeln kann. Als Vergleichslösung nahmen wir an Stelle des von C. A. Young, R. R. Vogt und J. A. Nieuwland[1] vorgeschlagenen täglichen Neuansatzes unbeständiger EisenIII-rhodanidlösungen salzsaure Lösungen von KobaltII-chlorid, die wir durch Methanolzusätze auf den Farbton der Reagenslösungen verschiedenen Peroxydgehaltes abgestimmt hatten. Als Gefäße für die Skala benutzten wir Reagensgläser, die nach dem Füllen mit den Standardlösungen zugeschmolzen wurden, für die Farbreaktion ähnlich geformte in Durchmesser und Glasdicke gleiche Gefäße mit Stopfen und Schliff. Die colorimetrische Bestimmung erfolgte gegen eine Mattscheibe mit Tageslichtlampe (bei Verwendung normaler Glühbirnen differieren die Werte infolge des längerwelligen Lichtes um etwa 2 γ H_2O_2).

Wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung unserer Analysenwerte mit den Ergebnissen des Lea-Testes zu entnehmen ist, werden bei Anwendung unserer Ferrosulfat-Ammoniumrhodanid-Methode (F. A.-Methode) in Gegenwart ungesättigter Verbindungen bedeutend höhere Peroxydwerte erhalten. Diese Werte sind einwandfrei reproduzierbar. Bei der Analyse von H_2O_2-Lösungen werden nach der F. A.-Methode die theoretischen Werte erhalten, unabhängig von der Konzentration der Lösung. Andererseits liegen Beobachtungen vor (Hock und Schrader; Schildwächter; Koch und Pohl), wonach bei manchen definierten Peroxyden nur in niedrigen Konzentrationsbereichen die theoretischen Werte er-

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 8, 198 (1936).

reicht werden. Auch wir konnten feststellen, daß Bernsteinmonopersäure in höheren Konzentrationen nur langsam und unvollständig reagiert. Diesen Beobachtungen ist zu entnehmen, daß die F.A.-Methode eine praktisch molekulare Löslichkeit der Analysen-Substanz in der Reagenslösung voraussetzt, und daß es extreme Bedingungen gibt, bei denen diese Voraussetzung für manche Stoffe nicht erfüllt ist. Solche Bedingungen sind aber bei der Untersuchung der gealterten bzw. oxydierten Öle und Treibstoffe nicht gegeben, so daß für diese Fälle die F.A.-Methode den jodometrischen Methoden absolut überlegen ist. Unter Normalbedingungen läßt sich der Peroxydgehalt von Fetten, Ölen und Treibstoffen nach der hier beschriebenen Methode innerhalb weniger Minuten mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 1\,\gamma$ einwandfrei bestimmen.

Beleganalysen und Vergleichsanalysen mit Lea-Test (Angaben in Gew.% H_2O_2).

1. H_2O_2	EisenII-sulfat/Ammoniumrhodanid 0,01%ige Lösung von H_2O_2 0,1 ml = 10 γ = 0,01% 0,2 ml = 20 γ = 0,01%	Titration mit $KMnO_4$ E = 25 ml 0,01%ige Lösung von H_2O_2 verbraucht: 1,5 ml 0,1n $KMnO_4$-Lösung = 0,0102%
2. Bernsteinmonopersäure . . .	EisenII-sulfat/Ammoniumrhodanid E = 10 mg in 100 ml Lösung, davon 1 ml = 4 γ = 4,0% 3 ml = 11 γ = 3,67%	*Lea*-Test. E = 100 mg verbraucht: 22,0 ml 0,01n $Na_2S_2O_3$-Lösung = 3,74%.
3. Gealterte Butter . .	EisenII-sulfat/Ammoniumrhodanid E = 28,5 mg = 6 γ = 0,0211% E = 38,0 mg = 8 γ = 0,0211%	*Lea*-Test. E = 2,257 g verbraucht: 1,75 ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0,013%.
4. Gealtertes Olivenöl .	EisenII-sulfat/Ammoniumrhodanid E = 4,5 mg = 8 γ = 0,178% E = 9,0 mg = 16 γ = 0,178%	*Lea*-Test. E = 1,116 g verbraucht: 5,65 ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0,086%.

Herrn Professor Dr. P. A. Thiessen sind wir für die Förderung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Gewährung eines Stipendiums.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Kurtenacker.

Amperometrische Titrationen. Mit diesem Namen bezeichnen Kolthoff und Mitarbeiter[1] ein von ihnen ausgearbeitetes Verfahren der elektrometrischen Analyse, bei welchem die Intensität des Stromes gemessen wird, der zwischen zwei Elektroden unter dem Einfluß einer konstanten elektromotorischen Kraft durch die zu titrierende Lösung fließt. Das Titrationsende ergibt sich als Schnittpunkt von zwei Kurven, welche die Änderung der Stromstärke vor und nach dem Äquivalenzpunkt angeben.

Im Prinzip gehen die amperometrischen Titrationen auf die „Reststrommethode" von E. Salomon[2] zurück. Diese wird so ausgeführt, daß man in die zu untersuchende Lösung, z. B. in KCl-Lösung, zwei Silber-Elektroden einhängt, an die eine elektromotorische Kraft von etwa 0,1 Volt angelegt wird. Da diese kleiner ist als die Zersetzungsspannung des Elektrolyten, fließt zunächst kein Strom durch die Lösung. Die Stromstärke bleibt auch bei Zusatz von $AgNO_3$-Lösung praktisch gleich Null, solange das Silber Chlor-Ionen vorfindet, mit denen es unter Bildung von unlöslichem AgCl reagieren kann. Der erste Überschuß an Silberlösung bewirkt aber ein plötzliches Ansteigen der Stromstärke und zeigt damit das Titrationsende an. Das Verfahren liefert sehr genaue Resultate.

Ähnliche Methoden sind die Dead-Stop-Methode von C. W. Foulk und A. T. Bawden[3], die „Depolarimetrie" von J. Guzmán und A. Rancaño[4] und die „polarimetrischen Titrationen" von Heyrovský[5] und Majer[6], über die in dieser Zeitschrift bereits ausführlich berichtet wurde.

---

[1] Über die amperometrischen Titrationen berichteten erstmalig Kolthoff, I. M. u. Yu-Djai Pan: J. Am. chem .Soc. **61**, 3402 (1939); auf weitere Veröffentlichungen ist unten hingewiesen.

[2] Z. phys. Chem. **24**, 77 (1897), **25**, 366 (1898); Z. Elektrochemie **4**, 71 (1897).

[3] J. Am. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); diese Z. **89**, 283 (1932); vgl. auch W. Böttger, Physikal. Methoden der analyt. Chemie, 3. Teil, S. 617, (Akad. Verlagsanst., Leipzig 1939); Böttger, W. u. H. E. Forche: Mikrochem. **30**, 138 (1941).

[4] An. Soc. Espaň. Fis. Quim. **32**, 590 (1934); Guzmán, J.: ibid. **33**, 109 (1935); vgl. diese Z. **99**, 284 (1934); **103**, 444 (1935).

[5] Heyrovský, J.: Bl. Soc. chim. France [4] **41**, 1224 (1927); Heyrovský, J. u. S. Berezický: Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **1**, 19 (1929).

[6] Majer, Vl.: Z. Elektrochemie **42**, 120, 123 (1936); vgl. diese Z. **107**, 427 (1936).

Der zu den *amperometrischen Titrationen* dienende Apparat besteht aus zwei durch Salzbrücke verbundenen Halbzellen. Eine davon, die Bezugselektrode, ist bei Titrationen in saurem oder neutralem Medium die gesättigte Kalomel-Elektrode, bei Titrationen in alkalischem Medium eine von J. M. Kolthoff und W. E. Harris[1] angegebene Quecksilberjodid-Elektrode (s. unten). Als Indikator-Elektrode wurde zunächst die von der Polarographie her bekannte tropfende Quecksilber-Elektrode verwendet[2], die man später durch die rotierende Platindraht-Elektrode ersetzte[3]. Indikator-Elektrode und Bezugs-Elektrode werden über ein empfindliches Galvanometer kurz geschlossen. Das aus den beiden Halbzellen bestehende galvanische Element gibt eine für die Elektrodenreaktion hinreichende Spannung, so daß man bei vielen amperometrischen Titrationen ohne äußere elektromotorische Kraft auskommt. Wird die zu untersuchende Substanz an der Elektrode weder oxydiert noch reduziert, so bleibt die Lösung bis zum Titrationsende praktisch stromlos. Erst ein Überschuß an Reagens ruft einen Diffusionsstrom hervor, der proportional ist der Konzentration der gelösten Substanz, die eine Elektrodenreaktion eingeht. Trägt man die abgelesenen Stromstärken gegen die Volumina der zugesetzten Maßflüssigkeit auf, so ergeben sich zwei gerade Linien, deren Schnittpunkt dem Titrationsende entspricht. Um Korrekturen für die Volumänderung zu vermeiden, soll die Maßflüssigkeit mindestens 5–10mal stärker sein als die zu untersuchende Lösung. In Abb. 49 sind typische amperometrische Titrationskurven wiedergegeben.

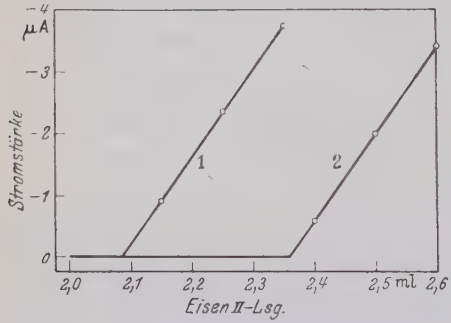


Abb. 49.
Amperometrische Titration von Kaliumchromat in 0,1 m $HClO_4$-Lösung mit 0,00962 n Fe $(NH_4)_2(SO_4)_2$-Lösung.
Kurve 1. 50 ml $1{,}333 \cdot 10^{-4}$ m Chromat-Lösung.
Kurve 2. 50 ml $1{,}510 \cdot 10^{-4}$ m Chromat-Lösung.

Die amperometrische Titration ist rasch (in 5–10 Minuten) ausführbar, weil man mit wenigen Ablesungen der Stromstärke vor und nach dem Äquivalenzpunkt auskommt und die Stromstärke einige Augenblicke nach dem Reagenszusatz konstant wird. Der Zeitaufwand für eine potentiometrische Titration ist meist viel größer, da die Potentialeinstellung besonders in der Nähe des Äquivalenzpunktes langsam erfolgt. Das amperometrische Verfahren gibt noch in Verdünnungen brauchbare Resultate, in welchen die klassischen maßanalytischen Methoden versagen.

---

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 161 (1946).

[2] Kolthoff, I. M. u. Yu-Djai Pan: J. Am. chem. Soc. **61**, 3402 (1939).

[3] Laitinen, H. A. u. I. M. Kolthoff: J. physic. Chem. **45**, 1079 (1941); vgl. auch Kolthoff, I. M. u. J. J. Lingane: „Polarography", New York, Interscience Publishers 1941.

In Abb. 50 ist der von KOLTHOFF und HARRIS[1] für die Bestimmung des Mercaptanschwefels mit Silbernitrat verwendete Apparat wiedergegeben, der aber auch für andere Titrationen anwendbar ist. A ist die rotierende Platindraht-Elektrode, die aus einem starken 5–10 mm langen Platindraht besteht, der in ein 6 mm weites Glasrohr eingeschmolzen ist. In Abb. 51 ist die Elektrode vergrößert gezeichnet. Die Elektrode wird durch den einfachen Motor H mit ungefähr 600 Touren/min angetrieben. Der elektrische Kontakt

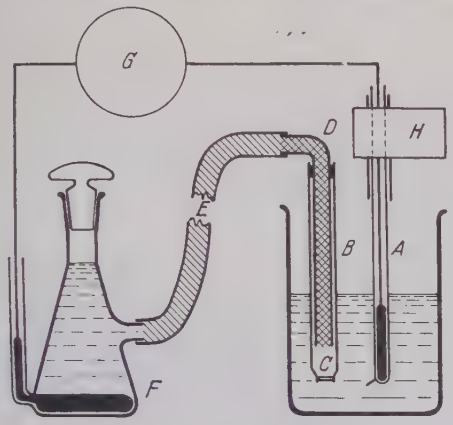


Abb. 50.

Abb. 51.

wird durch einen Draht bewerkstelligt, der in das Quecksilber im Innern des Glasrohres taucht. F ist die Bezugs-Elektrode, die eine große Oberfläche besitzt, um Polarisation bei Stromdurchgang zu vermeiden. Die Bezugs-Elektrode ist entweder die gesättigte Kalomel-Elektrode, oder (für Titrationen in alkalischem Medium) die Quecksilberjodid-Elektrode mit einem Potential von —0,23 Volt gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode. Als Elektrolyt enthält die Quecksilberjodid-Elektrode eine Lösung von 4,2 g KJ und 1,3 g HgJ_2 in 100 ml gesättigter KCl-Lösung. Der Stromschlüssel besteht aus dem ungefähr 60 cm langen Gummischlauch E von 6 mm Innendurchmesser, gefüllt mit gesättigter KCl-Lösung, und dem ein Gel von 3% Agar und 30% KCl enthaltenden kurzen Glasrohr D. In das Ende des Glasrohres kann eine Platte aus gesintertem Glas eingefügt werden. Das Rohr B, welches am unteren Ende mit Agar oder einem Stöpsel aus gesintertem Glas verschlossen ist, dient dazu, den Elektrolyten im Titrierbecher sicher vor Vermischung mit Jodid zu schützen. Die Salzlösung C im Innern von B kann leicht ausgegossen und durch frische ersetzt werden, wenn Verdacht auf Verunreinigung mit Jodid besteht. Die Salzbrücke muß einen möglichst kleinen Widerstand haben. Alle Ursachen, welche den elektrischen Widerstand erhöhen, wie Luftblasen, müssen sorgfältig beseitigt werden. Das Mikroamperemeter G besitzt eine Empfindlichkeit von etwa 0,01–0,02 Mikroamp. pro mm. Es ist zweckmäßig, ein Instrument zu benutzen,

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 161 (1946).

dessen Empfindlichkeit durch beigegebenen Shunt herabgesetzt werden kann, da für gewisse Titrationen, z. B. für die Halogenbestimmung (s. unten) geringe Empfindlichkeit erwünscht ist. Die ganze Zelle hat einen Widerstand von der Größenordnung 1500–2000 Ω.

Nachstehend einige Beispiele für erfolgreiche Anwendung des amperometrischen Titrationsverfahrens: Die Bestimmung des *Bleis* als Chromat kann unter Verwendung der tropfenden Quecksilberelektrode als Indikatorelektrode in acetatgepufferter Lösung von $p_H \leqq 4{,}2$ ohne Anwendung einer äußeren elektromotorischen Kraft durchgeführt werden. Blei wird unter diesen Bedingungen nicht elektroreduziert, gibt daher keinen Diffusionsstrom und die Stromstärke bleibt praktisch Null, bis der Äquivalenzpunkt erreicht ist. Nach Zusatz eines Reagensüberschusses steigt der Strom infolge Elektroreduktion des $K_2Cr_2O_7$ sehr rasch an. Das Verfahren gibt noch in 0,001 m $Pb(NO_3)_2$-Lösungen sehr genaue Resultate und gestattet auch die Bleibestimmung in Gegenwart eines Überschusses an Barium in 0,01 n perchlorsaurer Lösung[1].

Die *Nickel*bestimmung mit Dimethylglyoxim gibt noch in sehr verdünnten Lösungen, nämlich im Konzentrationsbereich von 0,01 m bis 0,0001 m genaue Resultate. Andere Metalle, die auch elektroreduziert werden, stören. Größere Mengen Kobalt oder Eisen müssen entfernt werden (Co als $K_3Co(NO_2)_6$ Fe mit Ammoniumbenzoat). Die Versuche wurden mit tropfender Quecksilber-Elektrode ausgeführt[2].

Kobalt in Mengen von 1 bis 20 mg kann mit α-Nitroso-β-Naphthol in acetatgepufferter Lösung auf 0,5% genau bestimmt werden. Das Verfahren eignet sich auch für die Bestimmung von *Kupfer* (in Essigsäure-Acetat- oder NH_3-NH_4Cl-Lösung) und für *Palladium*. Auch zu diesen Versuchen diente die tropfende Quecksilber-Elektrode[3].

Arsenit liefert bei der Titration mit $1{,}67 \cdot 10^{-3}$ m $KBrO_3$-Lösung in 1 n salzsaurer, 0,05 n KBr enthaltender Lösung auf 0,3% stimmende Resultate, wenn Arsenit in Konzentrationen $\geqq 1 \cdot 10^{-4}$ n vorliegt. (Das potentiometrische Verfahren ist in $1 \cdot 10^{-4}$ n-Lösungen nicht mehr anwendbar.) Da Arsenit unter den Versuchsbedingungen keine Elektrodenreaktion eingeht, bleibt die Lösung bis zum Äquivalenzpunkt praktisch stromlos. Dann nimmt der Strom proportional der Konzentration des Bromatüberschusses zu. Indikator-Elektrode: Rotierende Platindraht-Elektrode, Bezugs-Elektrode: Gesättigte Kalomel-Elektrode[4].

Chromat kann in 0,1 n saurer Lösung durch Titration mit EisenII-sulfatlösung genau bestimmt werden. Bei einem Potential von +1,0 Volt der rotierenden Platindraht-Elektrode gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode vollzieht sich keine Elektroden-Reaktion mit Cr^{VI}, Cr^{III} oder Fe^{III}, die Lösung bleibt also stromlos, bis ein Überschuß an EisenII-salz vorhanden ist. Dann nimmt die Stromstärke proportional der EisenII-Konzentration

[1] Kolthoff, I. M. u. Yu-Djai Pan: J. Am. Chem. Soc. **61**, 3402 (1939).
[2] Kolthoff, I. M. u. A. Langer: J. Am. Chem. Soc. **62**, 211 (1940).
[3] Kolthoff, I. M. u. A. Langer: J. Am. Chem. Soc. **62**, 3172 (1940).
[4] Laitinen, H. A. u. I. M. Kolthoff: J. physic. Chem. **45**, 1079 (1941).

zu. Zum Ansäuern können Perchlorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure in 0,1 m Konzentration angewendet werden, als Maßflüssigkeit dient eine 0,01 n Lösung von EisenII-Ammoniumsulfat in 0,05 m Schwefelsäure (vgl. Abb. 49. S. 314). Bei der Titration von 10^{-4} m Chromatlösung wird noch eine Genauigkeit von etwa 0,5% erreicht. Die umgekehrte Titration von EisenII-salz mit Chromat kann ebenfalls durchgeführt werden[1].

Bei der Titration von *Silber* mit Chlor-Ion tritt von Anfang an ein durch die Silberreduktion an der Elektrode bedingter Diffusionsstrom auf. Bei Zusatz der Maßflüssigkeit soll der Strom proportional der abnehmenden Silberkonzentration sinken, um im Äquivalenzpunkt den Wert Null zu erreichen. Tatsächlich beobachtet man aber bei der Titration in neutraler oder saurer Lösung, daß ein starker Strom auch nach Zusatz überschüssiger Maßflüssigkeit bestehen bleibt. Der Strom ist auf die Silberreduktion aus den suspendierten oder kolloid gelösten AgCl-Teilchen zurückzuführen. Er wird dementsprechend durch Zugabe eines Elektrolyten (KNO_3) verringert. Setzt man außerdem Gelatine zu, so wird der Strom weitgehend ausgeschaltet, weil die mit Gelatine überzogenen Kolloidteilchen an der Elektrode nicht reduziert werden. Man erhält eine Kurve, die in der Nähe des Äquivalenzpunktes nur schwach gekrümmt ist. 0,001 n $AgNO_3$- gibt in 0,1 n KNO_3-Lösung und 0,05%iger Gelatine auf 0,5% stimmende Resultate. Als Indikator-Elektrode dient die rotierende Platindraht-Elektrode, als Bezugs-Elektrode die gesättigte Kalomel-Elektrode. Sauerstoff wird unter den Versuchsbedingungen an der Elektrode nicht reduziert, stört also die Bestimmung nicht[2].

Die *Chlorid*titration mit Silbernitrat läßt sich in 0,01 n Lösung auf etwa 0,5% genau durchführen. Die Konzentration der Lösung an Gelatine kann zwischen 0,01 und 0,4%, die an Salpetersäure zwischen 0,08 und 3,2 n, an Schwefelsäure zwischen 0,08 und 9,2 n geändert werden, ohne die Titrationsergebnisse zu beeinflussen. 0,2 m $Ba(NO_3)_2$- oder 2 m KNO_3-Lösung stören nicht.

Wegen der Löslichkeit des AgCl-Niederschlages tritt schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes ein Strom auf, den ein empfindliches Galvanometer anzeigt. Das Titrationsende wird dadurch scheinbar vorverlegt, es ergeben sich also zu niedrige Analysenwerte. Um die Fehler zu vermeiden, ist es zweckmäßig, die Empfindlichkeit des Mikroamperemeters bei der Chloridtitration durch Shunt auf den zwanzigsten bis fünfzigsten Teil des Normalwertes herabzusetzen. Die Chloridtitration gelingt dann noch einwandfrei in 0,002 n Lösung (0,8 n HNO_3, 0,1% Gelatine). Für die Untersuchung noch verdünnterer Lösungen ersetzt man das Lösungswasser weitgehend durch Aceton, in dem AgCl weniger löslich ist. In 75%igem Aceton kann 10^{-4} n Chlorid auf 3% genau bestimmt werden. Im allgemeinen wird die Anwendung von 50%igem Aceton als Titrationsmedium für Chloridkonzentrationen unter ungefähr 0,005 n empfohlen.

---

[1] Kolthoff, I. M. u. D. R. May: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 208 (1946).
[2] Laitinen, H. A. u. I. M. Kolthoff: J. physic. Chem. **45**, 1079 (1941).

Die Titration von *Bromid* verläuft ähnlich wie die von Chlorid, nur wird ein schwächerer Strom vor Erreichen des Äquivalenzpunktes beobachtet, was die Verwendung eines empfindlicheren Galvanometers ermöglicht (mit etwa $^1/_5$ bis $^1/_{20}$ der Normalempfindlichkeit). In verdünnten wäßrigen Lösungen sind die Titrationsergebnisse im allgemeinen etwas zu niedrig, in 50%igem Aceton ergeben sich für 0,0001 n Bromidlösung auf etwa 3% genaue Resultate (Säurekonzentration 0,8 n HNO_3). Gelatine muß nicht zugegeben werden.

Die Titration von *Jodid* liefert in 0,8 n salpetersaurer Lösung durchweg zu niedrige Resultate. Die Fehler sind in 0,01 n Jodidlösung gering (im Mittel etwa — 0,5%), in 0,0005 n Lösung steigen sie auf etwa —2,5%, in 0,00005 n Lösung auf etwa — 10%.

Bromid und Jodid können außer in saurer auch in ammoniakalischer Lösung titriert werden, in diesem Fall unter Verwendung der S. 315 beschriebenen Quecksilberjodid-Elektrode als Bezugselektrode. Bei der Bromidbestimmung ist eine Ammoniak-Konzentration von 0,01 n zulässig, ohne die Werte zu beeinflussen. Das Verfahren ist noch in 0,001 n Bromidlösungen anwendbar. Die Titration von 0,01 n Jodidlösung wird selbst durch 1 n Ammoniak nicht beeinträchtigt, bei der Bestimmung von 0,001 n Jodidlösung setzt man die Ammoniakkonzentration zweckmäßig auf 0,1 n herab[1].

Zur Bestimmung der *drei Halogene nebeneinander* titriert man zuerst das Jodid in 0,1 n Ammoniak, fügt dann so viel Salpetersäure zu, daß die Lösung 0,8 n HNO_3 enthält, titriert Bromid und nach Zusatz von 0,1% Gelatine Chlorid. Die Galvanometer-Empfindlichkeit wird von etwa 0,01 Mikroamp. pro mm für die Jodidtitration auf die Hälfte, für die Bromidtitration auf $^1/_5$ und für Chlorid schließlich auf $^1/_{20}$ herabgesetzt, um eine passende Grundstromlinie für jede Titration zu erhalten. Bezugs-Elektrode für die Jodidtitration ist die Quecksilberjodid-Elektrode, für die beiden anderen Titrationen die gesättigte Kalomel-Elektrode.

Die Jodidbestimmung liefert in Konzentrationen bis zu 0,001 n herab befriedigende Werte, wenn nicht mehr als etwa die 10fache Menge Bromid zugegen ist. Chlorid stört auch in großer Menge nicht. Die Bromidbestimmung versagt, wenn Chlorid in 5–10facher Menge gegenüber dem Bromid zugegen ist. In Lösungen, die für Bromid und Chlorid schwächer sind als 0,002 n, ergeben sich für Bromid zu niedrige Resultate. In stärkeren Lösungen tritt ein Ausgleich der Fehler ein, indem die zu niedrigen Bromidwerte durch positive Fehler ausgeglichen werden, die auf Mischkrystallbildung der Silberhalogenide zurückzuführen sind (die Fehler liegen meist unter +1%).

Die amperometrische Halogenbestimmung ist schnell durchführbar und liefert noch in Verdünnungen brauchbare Resultate, in denen die Methoden von Mohr oder Fajans versagen. Die potentiometrische Methode ist in

[1] Laitinen, H. A., W. P. Jennings u. T. D. Parks: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 355 (1946).

allgemeinen genauer als die amperometrische Titration, sie braucht aber mehr Zeit[1].

Die Bestimmung von *Cyanid* mit Silbernitrat wird in alkalischer Lösung unter Benutzung der Quecksilberjodid-Bezugselektrode und einer Galvanometer-Empfindlichkeit von ungefähr 0,02 Mikroamp. je mm durchgeführt. Der Grundstrom vor Erreichen des Endpunktes ist außerordentlich klein. das Titrationsende ist daher sehr scharf zu beobachten. Das auf der Platinelektrode abgeschiedene Silber ist zwischen den einzelnen Titrationen durch anodische Polarisation oder durch Behandlung mit Salpetersäure zu entfernen, da andernfalls infolge Auflösung des Silbers in der Cyanidlösung ein anodischer Strom auftritt. Nach der Behandlung mit Salpetersäure läßt man die Elektrode einige Minuten in Ammoniak-Lösung stehen und wäscht sie dann erst mit Wasser.

Das Verfahren liefert bis zu Cyanid-Konzentrationen von 0,002 n herab sehr genaue Resultate (mittlerer Fehler je nach Konzentration 0,05% bis 0,2%). $4 \cdot 10^{-6}$ n Cyanidlösungen können noch mit einem mittleren Fehler von etwa +5% titriert werden. Das visuelle Verfahren der Cyanidbestimmung nach Denigès wird schon in $2 \cdot 10^{-4}$ Lösungen unscharf, in stärker verdünnten Lösungen versagt es.

Chlorid, Bromid in 50facher Menge, 1 n Lösungen von NaOH, KNO_3 oder K_2SO_4 beeinträchtigen die Cyanidbestimmung nicht; in stärker alkalischen Lösungen werden die Resultate zu niedrig. Stoffe, welche sehr schwer lösliche Silbersalze (Jodid, Sulfid) oder sehr beständige Silberkomplexe geben, stören[2].

Mercaptane können mit Silbernitrat in saurer, neutraler oder ammoniakalischer Lösung titriert werden. Als Bezugselektrode dient in saurer oder neutraler Lösung die gesättigte Kalomel-Elektrode, in ammoniakalischer Lösung die Quecksilberjodid-Elektrode. Die Titration in ammoniakalischer Lösung ist vorzuziehen, weil sie durch anwesendes Chlorid nicht gestört wird.

Man verdünnt die Mercaptanprobe, welche ungefähr 5 mg Mercaptanschwefel enthalten soll, mit 95%igem Alkohol zu 100 ml, macht die Lösung 0,25 molar an Ammoniak, gibt einen nicht störenden Elektrolyten, z. B. Ammoniumnitrat, in 0,01–0,1 molarer Konzentration zu und titriert mit 0,005 m $AgNO_3$-Lösung. Vor dem Titrationsendpunkt ist die Stromstärke sehr gering oder null, nach Überschreiten des Endpunktes steigt die Stromstärke proportional der Silberkonzentration rasch an. Nach längerem Gebrauch spricht die Indikator-Elektrode träge oder falsch an. Oft hilft Reinigung mit einem Stück Tuch oder Abwischen zwischen zwei Fingern. Führt auch dies nicht zum Ziel, so ist eine besondere, in der Originalarbeit nachzulesende Arbeitsweise notwendig.

---

[1] Laitinen, H. A., W. P. Jennings u. T. D. Parks: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 358 (1946).

[2] Laitinen, H. A., W. P. Jennings u. T. D. Parks: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 574 (1946).

Das Verfahren liefert für primäre, sekundäre und tertiäre Mercaptane mit 9–18 Kohlenstoffatomen Resultate, die bei Anwendung von mehr als 2 mg Mercaptanschwefel in 100 ml auf 0,2–0,3%, bei Anwendung von 0,2 mg Mercaptanschwefel in 100 ml Alkohol auf 1–2% stimmen. Chlor-Ionen beeinträchtigen die Bestimmung nicht, ebenso sind kleine Mengen Brom-Ionen unschädlich. Jodide, Sulfide oder Cyanide stören infolge Bildung in Ammoniak unlöslicher Silbersalze oder in Ammoniak stabiler Silberkomplexe[1].

A. Kurtenacker.

Salze schwacher Säuren können nach S. R. Palit[2] durch Verdrängungstitration genau bestimmt werden, wenn man statt in wäßriger Lösung in einem Lösungsmittelgemisch arbeitet, das aus einem Glykol und einem Lösungsmittel für Kohlenwasserstoffe besteht. Ein geeignetes Lösungsmittelgemisch ist z. B. ein Gemisch von 1 Vol. Äthylen- oder Propylenglykol mit 1 Vol. Isopropylalkohol oder Chloroform. In diesem Gemisch sind die Salze schwacher organischer Säuren mit der Gruppe COOH leicht löslich, außerdem lösen sich darin auch die Natriumsalze schwacher anorganischer Säuren mit der Gruppe XOOH (X = B, Al, N, P, S, Cl usw.). Als Maßflüssigkeit dient eine Lösung von HCl oder $HClO_4$ in dem Lösungsmittelgemisch. $HClO_4$ ist HCl im allgemeinen vorzuziehen, weil die Perchlorate leichter löslich sind als die Chloride. Das Titrationsende kann potentiometrisch oder mit Farbenindikator festgestellt werden.

Bei der potentiometrischen Bestimmung wird mit der Glaselektrode gearbeitet. Der Potentialsprung am Ende der Titration ist groß und ermöglicht daher genaues Titrieren. Bei der Indikatormethode wird zweckmäßig in zwei Stufen titriert. Zunächst neutralisiert man gegen Phenolphthalein oder Kresolrot. Der Säureverbrauch entspricht dem Gehalt an freier Base. Die folgende Titration gegen Methylorange oder Methylrot ergibt die Menge der gebundenen Base.

Man wägt 0,2–1,0 g für die Indikatormethode ein, befeuchtet mit 5 ml Propylenglykol, läßt einige Minuten stehen, erwärmt, wenn nötig, und gibt dann das gleiche Volumen Isopropylalkohol oder Chloroform zu. Nach Zufügen von 3–5 Tropfen 0,05%iger alkoholischer Indikatorlösung wird die Maßflüssigkeit (0,18 n $HClO_4$) in kleinen Portionen zugegeben und die Farbänderung gegen einen weißen Hintergrund beobachtet.

Das Verfahren liefert für die Natriumsalze folgender Säuren gute Resultate (Genauigkeit etwa 0,2%): Essigsäure, Buttersäure, Ölsäure, Stearinsäure (Seife), Benzoesäure, Zimmtsäure, Mandelsäure, Milchsäure. Ameisensäure steht an der Grenze der bestimmbaren Säuren. Salze von Säuren, die stärker sind als Ameisensäure, lassen sich nicht mehr genau titrieren. Von Salzen anorganischer Säuren kommen Aluminate, Nitrite, Hypophosphite, Hyposulfite, Chlorite usw. in Betracht. Hyposulfite zerstören bei längerem Einwirken den Indikator. Sie müssen also rasch titriert werden. Borate sind nicht genau zu bestimmen, weil sich die Borsäure in Glykollösung ähnlich

[1] Kolthoff, I. M. u. W. E. Harris: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 161 (1946).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 246 (1946).

wie in der wäßrigen Lösung eines mehrwertigen Alkohols (Glycerin, Mannit) wie eine mittelstarke Säure verhält. Außer zur Salzbestimmung eignet sich das Verfahren auch zur Bestimmung gewisser *schwacher Basen*, die in dem Lösungsmittelgemisch den Charakter starker Basen erhalten. Die Titration kann potentiometrisch oder mit Farbenindikator (Methylrot) erfolgen. Besonders scharfen Endpunkt liefern Alkaloide (Strychnin, Brucin), außerdem erwies sich das Titrationsverfahren brauchbar für Anilin, Chinolin. p-Toluidin, Phenylhydrazin und in schwächerem Maße β-Naphthylamin zerstören den Indikator und müssen rasch titriert werden. Für Pyridin sind nur durch Farbenvergleich halbwegs genaue Resultate zu erzielen.

A. Kurtenacker.

Ein genaues Halbmikroverfahren der Gasanalyse arbeitete L. K. Nash[1] aus. Das Verfahren gestattet CO_2, CO, CH_4, H_2, N_2 und O_2 in Gasproben von 1 ml Inhalt unter Normalbedingungen auf einige Zehntel Prozent genau zu bestimmen. In 0,1 ml Gas gelingen die Bestimmungen auf 1% genau. Während der Analyse wird das Gas unter niedrigem Druck (etwa 150 mm Hg) gehalten. Dadurch werden die Volumina auf leicht ablesbare Werte gebracht. Außerdem hat die Arbeitsweise den Vorteil, daß sich alle Gase einschließlich CO_2 unter einem Druck von 150 mm wie ideale Gase verhalten.

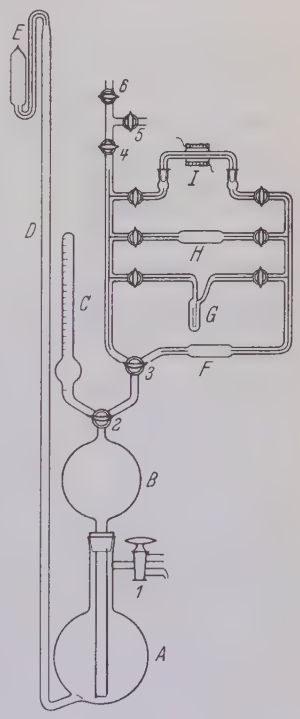


Abb. 52.

Der verwendete Apparat ist in Abb. 52 wiedergegeben. Das 1000 ml fassende Gefäß A enthält gereinigtes Quecksilber und steht mit der 500 ml fassenden Kugel B der Töplerpumpe in Verbindung. Steigen und Fallen des Quecksilbers in B wird durch den Hahn 1 kontrolliert, der einerseits mit der Saugleitung, anderseits mit der Atmosphäre in Verbindung steht. Die Bürette C und das Barometer D sind aus demselben Rohrstück von Pyrexglas mit 12 mm Durchmesser hergestellt. C faßt 10 ml und trägt eine Teilung in ganze Milliliter. Die angeschmolzene Kugel hat einen zusätzlichen Fassungsraum von 10 ml und gestattet die Anwendung größerer Gasmengen. Die Höhendifferenz der Quecksilbersäulen in C und D, welche den Gasdruck in C angibt, kann an einer Spiegelskala genau abgelesen werden, welche an der Rückseite der Röhren angebracht ist. Zur Feststellung der Gastemperatur dient ein an C befestigtes Thermometer.

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 505 (1946).

Die Trockenröhre F enthält eine kleine Menge Anhydron (wasserfreies Magnesiumperchlorat)[1], das Rohr G ermöglicht die Abscheidung kondensierbarer Gasanteile, Rohr H enthält Ascarit[2] zur Absorption von CO_2. J dient zur katalytischen Verbrennung. Es ist ein Quarzrohr von 2 mm Bohrung, das einen 5 cm langen Platindraht enthält und durch einen genau passenden kleinen elektrischen Ofen mit Nichrom-Widerstandsdraht geheizt wird.

Hahn 5 stellt die Verbindung mit einer Reihe von Kugeln her, welche verschiedene reine Gase und bestimmte Gasmischungen enthalten. Hahn 6 führt zu der Leitung, durch welche die zu analysierende Gasprobe entnommen werden soll, außerdem zur Vakuumpumpe.

Analysengang: Das trockene Gas wird mit Hilfe der Töplerpumpe nach C befördert, worauf man Quecksilber bis zu jenem Teilstrich einfließen läßt, der einem Gasdruck der Probe von 150 mm am nächsten kommt. Dann werden Druck und Temperatur der Probe auf 0,1 mm bzw. 0,1° genau abgelesen. Vor Beginn der nun folgenden eigentlichen Analyse evakuiert man das Röhrensystem vollständig und schaltet dann die Vakuumpumpe ab. Mit Hilfe der Töplerpumpe und durch die jeweils passende Stellung des Dreiweghahnes 3 läßt man das Gas von links in die Absorptions- oder Verbrennungsröhre eintreten und saugt es dann von rechts wieder zurück. Auf dem Rückweg muß das Gas jedesmal die Trockenröhre F passieren, so daß es stets trocken in die Bürette gelangt. Der Umlauf des Gases wird bei jeder Einzelbestimmung 2- bis 3mal wiederholt. Nach Rückführung des Gases in die Bürette werden Druck und Temperatur festgestellt.

Nachstehend das Schema der durchzuführenden Operationen. Nach jeder derselben wird das Gas in die Bürette zurückgeführt, um Volumen, Druck und Temperatur festzustellen: 1. Sammlung der zu analysierenden Probe in der Bürette, 2. Überleiten über Ascarit zur CO_2-Absorption, 3. Zufügen eines kleinen Sauerstoff-Überschusses für die Verbrennung, 4. Fraktionierte Verbrennung von H_2 und CO durch Überleiten über den Platinkontakt bei 450° C (nach den durchgeführten Versuchen verbrennen H_2 und CO bei dieser Temperatur vollständig, während CH_4 nur zu ungefähr 0,1% angegriffen wird), 5. Überleiten über Ascarit, um CO_2 von der CO-Verbrennung zu entfernen, 6. Verbrennung von CH_4 an dem Platinkontakt bei 950° C, 7. Überleiten über Ascarit zur Entfernung des CO_2 von der CH_4-Verbrennung, 8. Zufügen eines kleinen H_2-Überschusses zur Verbrennung des unverbrauchten Sauerstoffes, 9. Überleiten über den heißen Platinkontakt, um den Sauerstoffüberschuß zu verbrennen.

Berechnung: Die Volumina (auf Normalbedingungen reduziert) sind in den Formeln mit den Indices versehen, die den angeführten Operationen entsprechen. Außer Sauerstoff ergeben sich alle Komponenten aus verhältnismäßig einfachen Beziehungen, so daß eine hohe Genauigkeit erhalten werden kann. Bei der Berechnung des Sauerstoffgehaltes summieren sich die Fehler, doch ist der Gesamtfehler auch in diesem Falle nicht größer als 0,5%.

[1] Vgl. diese Z. **95**, 274 (1933).
[2] Vgl. diese Z. **85**, 96 (1931).

$$\% CO_2 = \frac{v_1 - v_2}{v_1}, \quad \% CO = \frac{v_4 - v_5}{v_1}, \quad \% H_2 = \frac{2v_3 - 3v_4 + v_5}{3v_1}$$

$$\% CH_4 = \frac{v_6 - v_7}{v_1}, \quad \text{oder} \quad \frac{v_5 - v_6}{v_1}, \quad \% N_2 = \frac{3v_7 - v_8 + v_9}{3v_1}$$

$$\% O_2 = \frac{3v_2 - 2v_3 - v_5 + 6v_6 - 6v_7 + v_8 - v_9}{3v_1}$$

Verfasser überprüfte das Verfahren an Gasgemischen von H_2, CO und CH_4. Nach den mitgeteilten Analysenwerten liegen die Fehler durchwegs zwischen 0 und 0,3% (bezogen auf das angewandte Gasvolumen).

A. Kurtenacker.

Für die Regenerierung des Silberreduktors gibt E. H. Huffmann[1] ein rasch auszuführendes Verfahren an. Man löst 15 g CrO_2Cl_2 im 250 ml-Erlenmeyerkolben in 50 ml Wasser, gibt 8 g Zn zu und läßt dann konzentrierte Salzsäure langsam zufließen, bis lebhafte Wasserstoff-Entwicklung eintritt. Bei Nachlassen der Reaktion wird von neuem Säure zugefügt und dies so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit die rein blaue Farbe des zweiwertigen Chroms aufweist. Dann gießt man die Lösung in den Reduktor und läßt sie durch die AgCl-Kolonne fließen. Die Flüssigkeit fließt zunächst grün ab. Bleibt die blaue Farbe bestehen, so ist die Reaktion beendet und der Reduktor ist nach dem Auswaschen der Chromlösung für die weitere Benutzung brauchbar. Die gesamte Operation dauert 20–30 Minuten, während das übliche Regenerierungsverfahren mit Zink mehr als 48 Stunden erfordert.

A. Kurtenacker.

Druckregulatoren, Manostaten. W. J. Runckel und D. M. Oldroyd[2] empfehlen Di- und Triäthylenglykol als Sperrflüssigkeit für Manostaten an Stelle der von E. B. Hershberg und E. H. Huntress[3] vorgeschlagenen Schwefelsäure von der Dichte 1,71.

H. B. Donahoe, R. R. Russell und C. A. van der Werf[4] gestalteten den Regulator von M. S. Newman[5] durch Anbringen des in Abb. 53 wiedergegebenen Gefäßes zu einem Manostaten mit veränderlichem Druck aus. Die Druckänderung erfolgt einfach durch Heben oder Senken des Flüssigkeitsreservoirs, ohne daß die Verbindung mit der Destillationsapparatur gelöst werden muß. Mit Quecksilberfüllung beherrscht man einen Druckbereich von etwa 1–250 mm. Wird der Manostat mit 1 oder 2 Regulatoren nach Newman kombiniert, so können Drucke

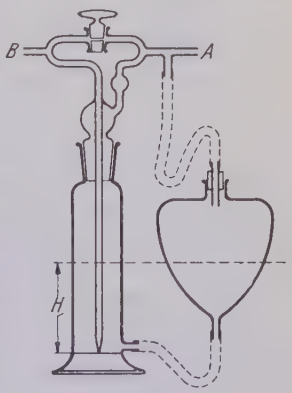


Abb. 53.

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 278 (1946).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 80 (1946).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **5**, 344 (1933); vgl. diese Z. **98**, 279 (1934).
[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 156 (1946).
[5] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 274 (1940); vgl. diese Z. **124**, 227 (1942)

bis 500 bzw. 750 mm eingestellt werden. Durch Anbringen eines Hahnes im unteren Teil des Quecksilber-Gefäßes werden Schwankungen der Flüssigkeitshöhe und damit Druckschwankungen hintangehalten. Wegen der Leichtigkeit, mit der man von einem Druck zum anderen übergehen kann, eignet sich der Apparat besonders zur Zerlegung von Flüssigkeitsgemischen in die Komponenten durch fraktionierte Destillation bei stufenweise erniedrigtem Druck oder zur Kontrolle der Siedepunkte von Flüssigkeiten bei bestimmten Drucken.

J. J. Spadaro, H. L. E. Vix und E. A. Gastrock[1] empfehlen einen einfachen, auf dem Prinzip des Cartesianischen Tauchers beruhenden Apparat zur Druckkontrolle in Vakuumsystemen. Die wesentlichen Teile des in Abb. 54 wiedergegebenen Apparates sind die in der Quecksilberfüllung C schwimmende Glocke D und das darüber angeordnete einfache Verschluß-

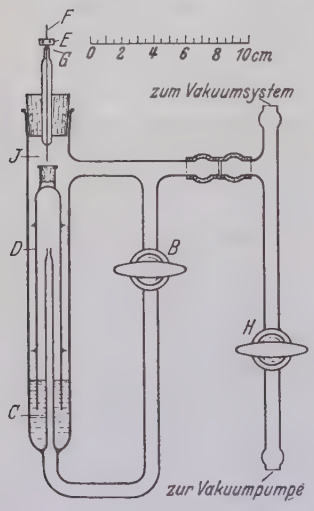


Abb. 54.

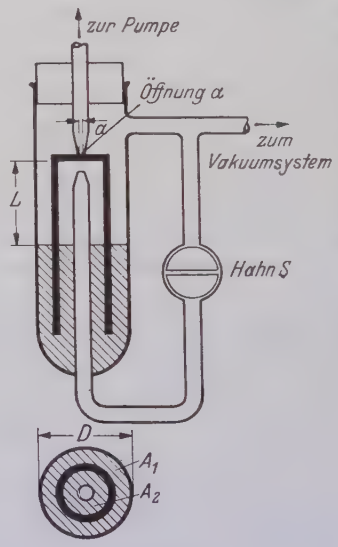


Abb. 55.

ventil, das aus der Gummiplatte E und dem korrosionsfesten Draht F besteht. Der Draht ist in dem Glasrohr axial leicht beweglich. Bei Ingangsetzen eines Versuches evakuiert man die Apparatur bei geöffneten Hähnen B und H, bis man dem gewünschten Druck auf etwa 10 mm nahe gekommen ist. Dann wird B vollständig, H teilweise geschlossen. Nun wird das Verschlußventil so eingestellt, daß sich der Draht F und die Glocke D bei dem gewünschten Druck berühren und die Gummiplatte E gleichzeitig die Öffnung G abschließt. Der einmal eingestellte Druck wird mit geringen Schwankungen dauernd aufrechterhalten, denn jede Druckänderung in dem mit dem Vakuumsystem verbundenen Raum J hat ein Steigen oder Sinken der schwimmenden Glocke D zur Folge und damit ein Öffnen oder Schließen

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 214 (1946).

von G. Das richtige Funktionieren des Druckreglers wird durch ständige und rasche Bewegungen des Verschlußventiles angezeigt. Der kontrollierte Druckbereich hängt von der Weite der Öffnung G ab. Eine Öffnung von 2 mm Durchmesser ermöglicht die Druckkontrolle bis etwa 200 mm Quecksilber herab; mit 1 mm Öffnung wird der Bereich zwischen 220 und 30 mm Quecksilber beherrscht. Bei sorgfältiger Herstellung und Eichung der Öffnung G, des Ventiles und des Hahnes B gelingt es nach Angabe der Autoren, den Druck auf etwa 0,25 mm Quecksilber konstant zu halten, ohne daß sich ein Druckgefälle in dem System bemerkbar macht.

R. Gilmont[1] untersuchte rechnerisch, von welchen Faktoren die Druckschwankungen in einem Manostat von dem in Abb. 55 wiedergegebenen Typus abhängen. Dieser Apparat beruht ebenfalls auf dem Prinzip des Cartesianischen Tauchers und funktioniert ganz ähnlich wie der vorstehend beschriebene Manostat. Man füllt den Apparat zunächst so weit mit Quecksilber, daß bei Druckgleichheit außerhalb und innerhalb des Schwimmers der Oberteil des Schwimmers gerade die Öffnung a berührt. Dann wird bei offenem Hahn S auf den gewünschten Druck evakuiert, der Hahn S wird wieder geschlossen und nun soll der Apparat den Druck automatisch aufrechterhalten. Ist eine kleine Undichtigkeit in dem Vakuumsystem vorhanden, so hat dies eine geringe Drucksteigerung außerhalb der Glocke zur Folge; dies bedingt ein Sinken des Quecksilberspiegels außerhalb und ein entsprechendes Steigen innerhalb der Glocke. Die Schwimmfähigkeit der Glocke wird kleiner und die Glocke wird sich, wenn die Drucksteigerung einen gewissen Betrag erreicht hat, von der Öffnung a loslösen. Dadurch erhält die Vakuumpumpe die Möglichkeit, das überschüssige Gas zu entfernen und den ursprünglichen Druck wiederherzustellen. Es ist offenbar anzustreben, daß schon ganz geringe Druckschwankungen das geschilderte Wechselspiel auslösen. Bezeichnet man den aufrechtzuerhaltenden Druck mit P und die prozentischen Druckschwankungen mit E, so soll also $E = \frac{\Delta P}{P} \times 100$ einen möglichst kleinen Wert haben. Nach Gilmont ist E durch folgenden Ausdruck gegeben: $\frac{E}{100} = \left(\frac{d}{D}\right)^2 \left(\frac{A_1}{A_2} + 1\right) + \left(\frac{d}{D}\right)^2 \frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{P}{L}$. In diesem Ausdruck bedeutet d den Durchmesser der Öffnung a, D den Durchmesser des äußeren Gefäßes, A_1 die Quecksilberoberfläche außerhalb des Schwimmers, A_2 die Quecksilberoberfläche innerhalb des Schwimmers, L die Höhe des Schwimmers oberhalb des Quecksilberspiegels (vgl. auch Abb. 55).

Die Empfindlichkeit E des Apparates hängt demnach in erster Linie von dem Verhältnis d/D ab, das möglichst klein gewählt werden soll. Man wird also vor allem eine kleine Öffnung a verwenden. Dies ist besonders dann zweckmäßig, wenn bei verhältnismäßig hohem Druck P gearbeitet werden soll, denn je größer der Druck P ist, zu dem man evakuiert, desto größer sind nach dem obigen Ausdruck die prozentischen Druckschwankungen. Allzu fein darf man aber die Öffnung a auch nicht machen, weil sonst nicht

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 633 (1946).

genügend Gas durchgesaugt werden kann, um größere Undichtigkeiten im Vakuumsystem auszugleichen.

Folgendes Zahlenbeispiel sei angeführt: Für $d/D = 0{,}047$, $A_1/A_2 = 0{,}23$, $L = 43$ mm, $P = 175$ mm Hg ergibt sich $E = 0{,}50\%$, d. h. es treten Druckschwankungen von 0,9 mm Hg auf.

In der Arbeit von Gilmont sind Kurvenscharen angegeben, welche ohne umständliche Rechnung die E-Werte abzulesen gestatten.

Wird der Apparat aus Hartglas oder Metall hergestellt, so kann er auch als Manostat für höhere Drucke als Atmosphärendruck dienen.

A. Kurtenacker.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Kurtenacker.

Beryllium. Zur *gewichtsanalytischen Bestimmung* des Berylliums *in Erzen* verfährt man nach R. E. Stevens und M. K. Carron[1] im wesentlichen wie folgt: Man schließt 1 g der fein gepulverten und gesiebten Probe mit Natriumcarbonat auf, scheidet die Kieselsäure in üblicher Weise ab und wägt sie nach dem Glühen. Der Rückstand vom Abrauchen der unreinen Kieselsäure mit Flußsäure und Schwefelsäure, der noch Beryllium enthalten kann, wird mit ein wenig Kaliumbisulfat geschmolzen. Man löst die Schmelze in Wasser, vereinigt mit dem Filtrat der Kieselsäure-Abscheidung und versetzt mit Ammoniak bis zum p_H-Wert 8. Zink, Mangan, Calcium und Magnesium bleiben in Lösung, während das gesamte Beryllium ausfällt. Zinnhaltige Erze werden nach dem Cupferronverfahren[2] weiter verarbeitet, während in Abwesenheit von Zinn das Laugeverfahren vorzuziehen ist. Man versetzt dazu die auf 200 ml verdünnte Lösung, die 10 ml konz. Salzsäure enthält, mit 1 g Ammoniumphosphat, erhitzt zum Sieden, neutralisiert mit 50%iger Natronlauge und fügt noch einen Überschuß von 20 ml dieser Lauge zu. Der abfiltrierte, mit 5%iger Natronlauge gewaschene Niederschlag wird in Säure gelöst und die Behandlung mit Lauge wiederholt. Man bringt die vereinigten Filtrate mit Ammoniak auf $p_H = 6{,}2$, wodurch Beryllium und Aluminium gefällt werden. Der filtrierte und mit 1%iger Ammoniumchloridlösung gewaschene Niederschlag wird zur Trennung des Berylliums von Aluminium mit Natriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen. Der das Beryllium enthaltende Niederschlag wird zur Befreiung von beigemengtem Eisen in Salzsäure gelöst, die Lösung wird mit schwefliger Säure und einem Überschuß an o-Phenanthrolin versetzt und mit Ammoniak in geringem Überschuß gefällt. Der Niederschlag wird nach dem Waschen mit 1%iger Ammoniumchloridlösung geglüht und als BeO gewogen.

[1] U. S. Geol. Survey, Bl. Nr. **950**, 91 (1946); durch Chem. Abstr. **41**, 45 (1947).

[2] Vgl. u. a. Fresenius, R. u. G. Jander: Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. III, S. 426.

Die *Tanninmethode* zur *Trennung des Berylliums von Aluminium* nach M. L. Nichols und J. M. Schempf[1] erfordert eine genaue Einstellung des p_H-Wertes 4,6. Dies kann nach G. W. Sears und H. Gung[2] mit einem Mischindikator erreicht werden, der aus 1 Tropfen Methylrotlösung und 6 Tropfen Bromkresolgrünlösung besteht (beides 0,1%ige Lösungen). 500 ml der acetat-essigsäurehaltigen Lösung werden mit Ammoniaklösung (1:1) bis zum Auftreten blaugrüner Farbe (p_H etwa 5) versetzt. Dann läßt man 6 n Schwefelsäure unter ständigem Rühren zufließen, bis die Farbe über Blau, Violett in Rötlich-violett umschlägt. Das erste Auftreten der rötlich-violetten Farbe entspricht $p_H = 4{,}6$. Der Endpunkt soll von der alkalischen Seite her erreicht werden.

Die von A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff[3] angegebene Farbreaktion des Berylliums mit *p-Nitrobenzol-azo-orcin* kann nach G. H. Osborn und W. Stross[4] zur *photometrischen Berylliumbestimmung* in *Legierungen, Mineralien und Erzen* dienen. Als Reagens dient eine 0,025%ige Lösung des Farbstoffes in 0,1 n Natronlauge. Diese hellgelbe Lösung nimmt in Anwesenheit von Beryllat rotbraune Farbe an. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muß die zu untersuchende Lösung eine genau bekannte Menge freien Alkalis enthalten. Die Feststellung der Farbintensität erfolgt mit Pulfrich-Photometer und Filter S 50 oder mit Spekker-Absorptiometer mit Filter Ilford 604 und „Calorex" (maximale Durchlässigkeit bei 4880 und 5250 Å).

Zur Berylliumbestimmung in *Aluminium und seinen Legierungen* versetzt man 0,1–0,6 g Bohrspäne in einem Zentrifugierrohr mit 0,74 ml 5 n NaOH-Lösung für je 0,1 g Probe und fügt noch 2 ml der Lauge im Überschuß zu. Nach Bedarf wird gekühlt oder durch Einstellen in kochendes Wasser erhitzt. Nach beendeter Reaktion verdünnt man die Lösung auf 15 ml, zentrifugiert, dekantiert die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit in einen 50 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Ein passender aliquoter Teil der Lösung wird in einen 25 ml fassenden Meßzylinder pipettiert und mit so viel 2 n NaOH-Lösung versetzt, daß einschließlich des schon vorhandenen Laugeüberschusses und des Laugegehaltes der Reagenslösung 6 Milliäquivalente freies Natriumhydroxyd zugegen sind. Hierauf fügt man 5 ml 0,64 m H_3BO_3-Lösung zu, verdünnt auf 19 ml, mischt, versetzt mit 6 ml Reagens-Lösung und photometriert nach nochmaligem Mischen.

Das Verfahren liefert nach Angaben der Verfasser ausgezeichnete Resultate für Legierungen mit 0,005–18,0% Beryllium.

Berylliumhaltige Mineralien oder Erze werden im Platintiegel mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen. Man raucht ab, glüht den Rückstand, um die Sulfate in Oxyde überzuführen, schmelzt mit Kaliumbisulfat und bringt die Schmelze durch Behandeln mit Salzsäure in Lösung. Ein etwa verbleibender unlöslicher Teil wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, geglüht, mit gepulvertem Borax geschmolzen und hierauf in Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Aus den vereinigten

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 278 (1939); vgl. Fresenius, R. u. G. Jander: Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. III, S. 303.

[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 598 (1944).

[3] Mikrochem. **14**, 315 (1934); vgl. diese Z. **102**, 281 (1935).

[4] Metallurgia **30**, Nr. 175, 3 (1944); J. Soc. chem. Ind. **63**, 249 (1944); durch Chem. Abstr. **39**, 39, 881, 2467, 2940 (1945).

salzsauren Lösungen fällt man Fe, Al und Be mit Ammoniak in geringem Überschuß, filtriert, wäscht und digeriert den Niederschlag hierauf mit genügend Natronlauge, um Aluminium als Aluminat in Lösung zu bringen. Außerdem ist noch so viel Alkalilauge zuzufügen, daß in dem zur Photometrierung dienenden aliquoten Anteil der Lösung 5,4 ml 2 n NaOH-Lösung frei vorhanden sind. Man filtriert in einen Meßzylinder und wäscht gut aus. Die Lösung muß klar sein, andernfalls wird sie nochmals durch ein trockenes Filter filtriert. Man pipettiert nun einen passenden aliquoten Teil in einen 50 ml-Meßkolben, versetzt mit 10 ml gesättigter Borsäurelösung und 12 ml Reagenslösung, füllt zur Marke auf und photometriert. Der mit Alkalilauge erhaltene Eisenhydroxyd-Niederschlag kann Beryllium zurückhalten. Um auch dieses zu erfassen, löst man den Niederschlag in Schwefelsäure, fällt nochmals mit Natronlauge, filtriert, stellt auf die angegebene Alkalität ein und mißt das Beryllium.

Von *reinen Beryllium-Mineralien* schmelzt man 20 mg im Platintiegel mit 0,2 g Borax, extrahiert die Schmelze mit 40 ml 5 n NaOH-Lösung, füllt auf 100 ml auf, pipettiert 2,7 ml der Lösung in einen 25 ml fassenden Meßzylinder, fügt 5 ml 0,64 m Borsäurelösung, 19 ml Wasser und 6 ml Reagenslösung zu und photometriert.

Zur Berylliumbestimmung durch *Fluorescenzmessung* benutzt E. B. Sandell[1] die *Reaktion mit Morin*, die sehr empfindlich und unter gewissen Bedingungen praktisch spezifisch für Beryllium ist. Das nachstehend auszugsweise angegebene Verfahren eignet sich für *Silicate*, die in Summe weniger als 10% an den Oxyden von Eisen, Titan, Calcium und Magnesium enthalten und deren Lithiumgehalt unter 0,1% liegt.

Man schließt 0,2 g Probe mit 1 g Natriumhydroxyd im Nickeltiegel auf, nimmt die Schmelze mit Wasser auf, filtriert und unterwirft den Rückstand ein zweites Mal der gleichen Behandlung. Eine dritte Schmelze ist meist überflüssig. Jedes Filtrat wird auf 25 ml aufgefüllt. 5 ml davon werden mit 2 ml gesättigter Natriumpyrophosphatlösung und 0,1 ml 0,02%iger Lösung von Morin in Aceton versetzt und, falls Zink zugegen ist, mit 1 ml 5%iger KCN-Lösung. Proben von bekanntem Berylliumgehalt werden gleichartig behandelt. Man vergleicht nun ohne Zögern die Intensitäten der Fluorescenz im ultravioletten Licht. Gleicher Intensität der Fluorescenz entspricht auch nahezu die gleiche Intensität der Gelbfärbung, wenn man bei Tageslicht gegen einen weißen Hintergrund beobachtet. Der Farbvergleich kann auch im direkten Sonnenlicht gegen einen dunklen Hintergrund durchgeführt werden, wenn die Lösungen vollkommen klar sind und etwas mehr als die angegebene Menge Morinlösung enthalten.

Das Verfahren, für dessen Durchführung noch weitere Einzelheiten angegeben werden, liefert nach den mitgeteilten Analysen für Berylliumgehalte zwischen 0,0005 und 0,0025% auf etwa ±10% stimmende Resultate. Der Zusatz von Natriumpyrophosphat erfolgt, um die durch vorhandenes Calcium hervorgerufene Fluorescenz zu verhindern. Die zu untersuchenden Lösungen und die Vergleichslösungen müssen gleiche Alkalität besitzen, weil die Fluorescenz des Berylliums mit steigender Alkalität merklich abnimmt.

Die Fluorescenzreaktion mit Morin wird auch von G. Venturello[2] zur Berylliumbestimmung benutzt, der außerdem die chromatographische Ana-

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 674, 762 (1940).
[2] Ric. sci. Progr. tech. **13**, 726 (1942); Chem. Zbl. **114**, I, 2519 (1943).

lyse mit Chinalizarin zur Trennung von Beryllium, Aluminium und Magnesium empfiehlt.

E. D. Palmes und W. C. Alford[1] gründeten ein Verfahren der Berylliumbestimmung *in biologischem Material* auf die *Fluorescenzreaktion* mit *Chinizarin* (1,4-Dihydrooxyanthrachinon). Die gleiche Reaktion wird von M. H. Fletcher, Ch. E. White und M. S. Sheftel[2] zur Berylliumbestimmung *in Erzen* angewendet.

In Lösungsgemischen von Berylliumsalz und Chinizarin wird im ultravioletten Licht Fluorescenz beobachtet, wenn die Lösungsgemische alkalisch reagieren. Das Fluorescenzband bedeckt den Spektralbereich von 5700 bis 6400 Å. Die Intensität der Fluorescenz nimmt zwischen 25 und 90 γ BeO fast geradlinig zu. Bei weiterer Steigerung der Beryllium-Konzentration erfolgt eine geringere Zunahme der Fluorescenz. Man sollte also im Bereich zwischen 25 und 90 γ BeO messen. Tatsächlich ist das nur bei photoelektrischer Messung praktisch. Arbeitet man dagegen mit einem visuellen Comparator, der ungefähr dieselbe Genauigkeit ergibt wie ein photoelektrisches Fluorometer, so sind die Messungsbedingungen am günstigsten bei Berylliummengen zwischen 5 und 24 γ BeO. Außer der Berylliummenge hat auch die Farbstoffkonzentration einen großen Einfluß auf die Intensität der Fluorescenz. Man muß also die Farbstoffkonzentration bei allen Versuchen gleichhalten. Fletcher und Mitarbeiter verwenden 1 ml 0,029%-iger Lösung von Chinizarin in Aceton für 12,5 ml der zu prüfenden Lösung. Auch die Alkalimenge muß ungefähr gleichgehalten werden, da ein Alkaliüberschuß die Fluorescenz schwächt. Kleine Temperaturänderungen haben keinen merkbaren Einfluß auf die Fluorescenz, ebenso ist der Zeiteinfluß gering. Die Proben können 4 Stunden stehen, ohne daß Analysenfehler auftreten. Die Reagenzien (Aceton, Alkohol usw.) müssen reinst sein, da unreine Präparate Eigenfluorescenzen geben. Es ist auch darauf zu achten, daß die Lösungen, besonders die Farbstofflösungen, nicht mit Gummi in Berührung kommen, da sonst ebenfalls Eigenfluorescenzen auftreten. Von Fremdstoffen haben Fluorid, Sulfat, Phosphat und Aluminium-Ion keinen oder nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Fluorescenz, dagegen müssen Kieselsäure, Eisen, Mangan, Calcium und Magnesium vor der Berylliumbestimmung entfernt werden. Dies geschieht für Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure, für Fe, Mn und Mg durch Fällen mit Alkalilauge und Natriumperoxyd.

Die zu untersuchenden Mineralien oder Erze werden in Lösung gebracht, indem man sie unmittelbar oder nach dem Abrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Borax schmelzt und die erkaltete Schmelze mit Salzsäure behandelt. Sind größere Mengen Eisen, Mangan und Magnesium zugegen, so folgt die Abscheidung mit Alkalilauge und Peroxyd. Die salzsauren Lösungen oder die alkalischen Filtrate werden auf eine Konzentration von ungefähr 10 γ BeO je ml gebracht. Man versetzt die einzelnen Proben mit Natriumcitratlösung, gemessener Menge Alkalilauge und Chinizarinlösung und

[1] U. S. Public Health Service, Bl. 181, 10 (1945).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 18, 179 (1946).

vergleicht die Intensität der auftretenden Fluorescenz mit derjenigen von gleichartig vorbereiteten Berylliumlösungen von bekanntem Gehalt.

Das Verfahren liefert nach den von den Verfassern mitgeteilten Analysen für Berylliumgehalte zwischen 0,02 und etwa 11% BeO sehr genaue Resultate. A. KURTENACKER.

Aluminium. Das von I. M. KOLTHOFF, V. A. STENGER und B. MOSKOVITZ[1] angegebene *Benzoatverfahren* zur Trennung des Aluminiums von anderen Metallen gelingt nach neuen Untersuchungen von A. A. SMALES[2] am besten, wenn man die Fällung mit Benzoat in der Siedehitze bei ungefähr $p_H = 4$, also im Umschlagsintervall des Indikators Bromphenolblau, bewerkstelligt. Man verdünnt die schwach salzsaure Lösung der Probe auf 250–300 ml, setzt 1 g Ammoniumchlorid und 20 ml Ammoniumbenzoatreagens zu, erhitzt auf etwa 80° und versetzt tropfenweise mit verdünntem Ammoniak, bis der zugefügte Indikator rot zu werden beginnt und der Aluminium-Niederschlag ausfällt. Zur Vervollständigung der Fällung läßt man 1–2 Minuten kochen und fügt dann weiteres Ammoniak bis zum Auftreten der rotblauen Indikatorfarbe zu. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit essigsaurer Ammoniumbenzoatlösung (vgl.[1]) glüht man den Niederschlag und wägt als Al_2O_3. Man kann auf diese Art 50 mg Aluminium durch einmalige Fällung von 100 mg Co^{++} und Cr^{+++} trennen; für die Trennung von größeren Mengen Nickel und Zink ist doppelte Fällung notwendig.

V. A. STENGER, W. R. KRAMER und A. W. BESHGETOOR[3] benutzen das Benzoatverfahren zur Bestimmung des Aluminiums in *Magnesiumlegierungen*. Der ausgewaschene Aluminiumniederschlag wird aber nicht in Al_2O_3 übergeführt, sondern in 30%iger ammoniakalischer Ammoniumtartratlösung gelöst, in der Hitze mit essigsaurer Oxinlösung wieder gefällt, nach dem Auswaschen mit heißem Wasser bei ungefähr 125° getrocknet und als $Al(C_9H_6ON)_3$ gewogen.

Ähnlich verfahren F. F. POLLAK und E. F. PELLOWS[4] zur Bestimmung kleiner Mengen Aluminium (0,02–0,1%) in *Handelszink*, nur wird der Oxinat-Niederschlag nicht gewogen, sondern in Salzsäure gelöst und mit Bromat-Bromidlösung titriert.

J. P. MEHLIG und C. J. DERNBACH[5] ersetzen bei der *Oxinatmethode* der Aluminiumbestimmung die bromometrische Titration des Aluminiumoxinat-Niederschlages durch die Titration mit CerIV-sulfat. Man fällt die zu untersuchende Lösung, welche nicht mehr als 10 mg Aluminium enthalten soll, in üblicher Weise aus acetatgepufferter Lösung mit Oxinlösung, löst den filtrierten und gewaschenen Niederschlag in 20 ml 2 n Perchlorsäurelösung und füllt mit Wasser auf 1 l auf. 10 ml dieser Lösung werden mit überschüs-

[1] J. Am. chem. Soc. **56**, 812 (1934); vgl. diese Z. **98**, 355 (1934) und FRESENIUS, R. u. G. JANDER: Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. III, S. 172.
[2] Analyst **72**, 14 (1947); durch Chem. Abstr. **41**, 1573 (1947).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 797 (1942).
[4] J. chem. Soc. London **1945**, 800; durch Chem. Abstr. **39**, 4019 (1945).
[5] Chemist-Analyst **32**, 80 (1943); durch Chem. Abstr. **38**, 35 (1944).

siger CerIV-sulfatlösung versetzt und 12 Minuten im kochenden Wasser erhitzt. Nach dem Abkühlen titriert man den CerIV-überschuß mit EisenII-salzlösung unter Verwendung von Ferro-o-Phenanthrolin als Indikator zurück. Der Titer der CerIV-sulfatlösung muß unter genau gleichen Bedingungen gegen reine Kaliumalaunlösung von bekanntem Gehalt eingestellt werden. Alkalien und alkalische Erden beeinträchtigen die Aluminiumbestimmung nicht, dagegen müssen Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt abwesend sein.

C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington[1] gründen ein *colorimetrisches Verfahren* der Aluminiumbestimmung auf die Tatsache, daß der *Oxinatniederschlag* des Aluminiums in Chloroform mit gelber Farbe löslich ist und daß er bei p_H 4,3–4,6 aus der wäßrigen Lösung mit Chloroform vollständig ausgeschüttelt werden kann. Das Absorptionsmaximum der gelben Lösung liegt bei 3850–4100 Å. Die Autoren führen die Messungen mit Spekker-Absorptiometer und Quecksilberdampflampe durch, wobei durch Anwendung geeigneter Filter die Linie 4047 Å isoliert wird. Unter Berücksichtigung verschiedener Versuchseinzelheiten gelingt die Bestimmung von 10–50 γ Aluminium mit einem maximalen Fehler von 0,6 γ. Die störende Wirkung von Metallen kann durch Zugabe von KCN beseitigt werden. Fluoride und organische Hydroxyde dürfen nicht zugegen sein. Das Verfahren wird zur Bestimmung des Aluminiums in WO_3 angewendet.

Die Aluminium*fällung* mit *Cupferron*[2] ist nach M. G. Raeder und B. Lyshoel[3] in Gegenwart von Weinsäure bei p_H 4–5,5 (am besten bei $p_H = 4{,}5$) quantitativ, wenn man die Lösung vor dem Filtrieren 30 Minuten stehen läßt. Eisen und Titan werden zunächst aus mineralsaurer Lösung mit Cupferron gefällt, die Aluminiumbestimmung erfolgt im Filtrat.

Das *nephelometrische* Verfahren der Aluminiumbestimmung auf Grund der Umsetzung mit *Cupferron*[4] wurde von P. Rocquet[5] abgeändert. Man versetzt 10–20 ml Probe in einem 100 ml-Meßkolben mit 7 ml 20%iger Ammoniumacetatlösung, verdünnt mit Wasser auf etwa 80ml, bringt je nach Reaktion der Lösung mit Ammoniak oder Essigsäure unter Verwendung von Bromphenolblau als Indikator auf $p_H = 3{,}5$ und ergänzt nach Zugabe von 1 ml 5%iger Cupferronlösung auf 100 ml. Man mißt die Trübung in einem photoelektrischen Photometer alle 15 Minuten unter Berücksichtigung der Temperatur und stellt die Zeit fest, welche erforderlich ist, um eine konstante Trübung zu erhalten. Der Aluminiumgehalt wird aus gleichartig gewonnenen Eichkurven ermittelt. Etwa anwesendes Eisen wird durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode entfernt. Das Verfahren dient zur

---

[1] Analyst **71**, 432 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 7049 (1946).

[2] Über das Cupferronverfahren der Aluminiumbestimmung vgl. Fresenius, R. u. G. Jander: Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. III, S. 294, 426.

[3] Kong. norske Vidensk. Selsk., Forh. **15**, 55 (1942); durch Chem. Zbl. **113**, II, 2620 (1942).

[4] Vgl. Fresenius, R. u. G. Jander: Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. III, S. 297.

[5] Rev. Mét. **40**, 276 (1943); durch Chem. Abstr. **39**, 2261 (1945).

Bestimmung des zur Desoxydation benutzten Aluminiums und des säure
löslichen Aluminiums, wofür genaue Arbeitsvorschriften gegeben werden

Die *Phenylhydrazinmethode* der Aluminiumbestimmung von W. H. Hes
und E. D. Campbell[1] kann nach W. C. de Moraes Bastos[2] mit gutem Er
folg zur Feststellung des Aluminiumgehaltes von Manganerzen verwende
werden. Man wäscht den mit Phenylhydrazin heiß gefällten Niederschla
abwechselnd mit heißem Alkohol und mit heißer 5%iger Ammoniumchlorid
lösung (gegen Methylrot neutralisiert), löst den Niederschlag dann in Salz
säure und wiederholt die Fällung mit Phenylhydrazin. Eisen, Mangan
sowie kleine Mengen Calcium, Magnesium, Zink, Nickel, Kobalt und Kupfe
beeinträchtigen die Bestimmung des Aluminiums nicht, die sich mit eine
Genauigkeit von etwa 0,5% in 0,5 g Einwage durchführen läßt. Phosphor
Titan und Zirkon fallen mit dem Aluminium aus und werden vom Nieder
schlagsgewicht als P_2O_5, TiO_2 und ZrO_2 abgezogen. Ihre Gesamtmenge sol
nicht mehr als 30% des Al_2O_3-Gewichtes ausmachen.

Modifikationen des *potentiometrischen Titrationsverfahrens* von W. D
Treadwell[3] mit *Natriumfluorid* werden von W. Mannchen[4] und L. Y
Polyak[5] zur Aluminiumbestimmung in Magnesiumlegierungen (Elektron
metall usw.) empfohlen. Die in diesen Legierungen vorkommenden Metall
(Zn, Mn, Ni, Cd) beeinträchtigen die Aluminiumbestimmung nicht. Da
Titrationsverfahren gibt weniger genaue Resultate als das Bestimmungs
verfahren mit Oxychinolin. Es ist aber innerhalb 20 Minuten durchzuführe
und eignet sich deshalb zur raschen Betriebskontrolle.

I. V. Tananajew und M. I. Levina[6] arbeiteten ein visuelles *Indikato
verfahren* aus, das auf der Umsetzung *mit Natriumfluorid* beruht. Als In
dikator dient EisenIII-rhodanid, gelöst in Isobutylalkohol. Man sättigt di
zu untersuchende neutralisierte Lösung mit Natriumchlorid oder fügt 15
Ammoniumchlorid hinzu, versetzt dann mit 5 ml 10%iger Ammonium
rhodanidlösung, 15 ml Isobutylalkohol und einer Spur EisenIII-salz un
titriert mit 0,5 n NaF-Lösung bis zur Entfärbung der nicht wäßrige
Schicht. Die Resultate stimmen auf etwa $\pm 1{,}5\%$. Kobalt, Nickel, Zink
Mangan und Kupfer beeinträchtigen die Bestimmung nicht, dagegen störe
Magnesium und Eisen. Von Magnesium trennt man durch Fällen des Alu
miniums mit Ammoniak, Eisen wird durch elektrolytische Abscheidung a
der Quecksilberkathode entfernt.

Das *alkalimetrische Verfahren* der Aluminiumbestimmung nach F. Vie
böck und C. Brecher[7] beruht darauf, daß man die Aluminiumsalzlösun

---

[1] J. Am. chem. Soc. **21**, 776 (1899); vgl. diese Z. **44**, 712 (1905).

[2] Ministerio trabalho, ind. com. Inst. nacl. tec. (Rio de Janeiro) **1942**; Re
brasil. quim. (São Paulo) **16**, 348, 397 (1943); durch Chem. Abstr. **37**, 5922 (1943
38, 1973 (1944).

[3] Helv. Chim. Acta **13**, 500 (1930); vgl. diese Z. **83**, 298 (1931).

[4] Aluminium **26**, 250 (1943).

[5] Betriebslab. (USSR) **12**, 268 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 7048 (1946).

[6] Betriebslab. (USSR) **11**, 804 (1945); durch Chem. Abstr. **40**, 7048 (1946).

[7] Arch. Pharm. **270**, 114 (1932); vgl. diese Z. **94**, 47 (1937).

nach Zugabe von Seignettesalz und Bariumchlorid mit Alkalilauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. Die erhaltene Lösung wird mit Kaliumfluorid umgesetzt, wobei sich eine dem vorhandenen Aluminium äquivalente Menge Lauge bildet, die man mit Säure titriert. Nach L. J. Snyder[1] liefert Alkalilauge 10% zu niedrige Resultate. Man ersetzt die Lauge zweckmäßig durch Baritwasser. Die Aluminiumsalzlösung wird also mit gesättigter Bariumhydroxydlösung versetzt, bis eine schwache Trübung von Aluminiumhydroxyd bestehen bleibt. Nun fügt man 30 ml 30%iger Seignettesalzlösung zu und titriert mit der Bariumhydroxydlösung bis zur bleibenden Rotfärbung von zugesetztem Phenolphthalein. Nach Zugabe von 30 ml 30%iger Lösung von $KF \cdot 2H_2O$ wird die frei gewordene Base mit 0,3 n HCl-Lösung titriert. Das Verfahren versagt bei Untersuchung sulfathaltiger Materialien. Für diesen Fall schlägt M. N. Hale[2] Neutralisation mit Lithiumhydroxydlösung vor. Außerdem soll sich Thymolphthalein als Indikator besser eignen als Phenolphthalein. Das Verfahren wird vornehmlich zur Untersuchung von *Kieselsäure-Tonerde-Katalysatoren* empfohlen. Man glüht 1,0–1,5 g Probe im Platintiegel, um Carbonate zu zersetzen und Ammoniumsalze zu vertreiben, löst den Rückstand in Salzsäure unter Zusatz von Flußsäure, verdampft zur Trockne, erhitzt einige Sekunden auf Rotglut, schließt mit 3 g Kaliumbisulfat auf und löst die erkaltete Schmelze in etwa 80 ml Wasser. Nun läßt man unter mechanischem Rühren 0,5 n Lithiumhydroxydlösung bis zum Auftreten von Niederschlagsteilchen zufließen und setzt 6–8 Tropfen 0,1%iger alkoholischer Lösung von Thymolphthalein und 25–50 ml 25%iger Natriumtartratlösung zu (50 ml der Tartratlösung sind notwendig, wenn mehr als 0,3 g Al_2O_3 zugegen sind, oder wenn die Probe beträchtliche Mengen Magnesium oder Blei enthält). Die Titration wird fortgesetzt, bis die auftretende Blaufärbung 30 Sekunden bestehen bleibt. Man setzt dann noch etwas Lithiumhydroxydlösung im Überschuß zu und titriert mit 0,5 n Salzsäure bis zur Entfärbung zurück. Nun gibt man 25 ml 30%iger Kaliumfluoridlösung zu, titriert die blau gewordene Lösung mit 0,5 n HCl-Lösung bis zur Entfärbung, fügt einen kleinen Überschuß zu und titriert mit LiOH-Lösung bis zum Wiederauftreten der Blaufärbung zurück. Die Rücktitrationen sind notwendig, um scharfe und beständige Endpunkte zu erhalten. Der Titer der Salzsäure wird gegen Aluminiumsulfatlösung von bekanntem Gehalt unter den Analysenbedingungen eingestellt. Der mit Natriumcarbonat festgestellte Säuretiter ergibt um 3% zu niedrige Aluminiumwerte. Die Lithiumhydroxydlösung wird gegen die Salzsäure eingestellt.

Das Verfahren liefert nach den von der Verfasserin mitgeteilten Analysen auf etwa 0,5% übereinstimmende Resultate. Von fremden Stoffen können Eisen und Magnesium in fünffachem Überschuß zugegen sein, ohne zu stören. Größere Mengen dieser Stoffe und von Blei verursachen zu niedrige Aluminiumwerte. Ammonium, Zinn und Mangan stören sehr, gefärbte Ionen erschweren das Erkennen des Titrationsendes.

---

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 37 (1945).

[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 568 (1946).

Die *acidimetrische Bestimmung* des Aluminiums kann nach C. H. Wood[1] so durchgeführt werden, daß man für die erste Titration (Neutralisation der freien Säure) einen Mischindikator verwendet, der 0,3 g Xylencyanol F und 0,1 g Dimethylgelb in 100 ml Alkohol enthält. Man titriert zu einem neutralen Grau. Für die nach Zusatz von Natriumcitrat durchgeführte zweite Titration dient Phenolrot als Indikator (0,1 g Phenolrot werden mit 2,85 ml 0,1 n NaOH-Lösung versetzt und auf 100 ml mit Wasser verdünnt). Man titriert bis zur rötlichvioletten Farbe. Die Differenz aus den Laugeverbrauchen dient zur Berechnung des Aluminiumgehaltes. Für jedes anwesende Milligramm Mangan werden 0,3 ml 0,15 n NaOH-Lösung vom Gesamtverbrauch abgezogen. Das Verfahren liefert auf wenige Zehntel Prozent übereinstimmende Werte. Es wird zur Aluminiumbestimmung in *Magnesiumlegierungen* empfohlen.

Über die *colorimetrische Bestimmung* des Aluminiums mit *Eriochromcyanin*[2] stellte O. Werner[3] eingehende Untersuchungen an. Sie beziehen sich vornehmlich auf die zeitlichen Veränderungen der Farbe und der Extinktion bei der Entstehung des Aluminium-Eriochromcyanin-Farblackes. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse kommt der Verfasser zu folgender Arbeitsvorschrift für die Aluminiumbestimmung:

Erforderliches Acetat-Puffergemisch: 274 g Ammoniumacetat, 109 g Natriumacetat und 6 ml Eisessig, auf 1000 ml mit Wasser aufgefüllt. Diese Stammlösung wird zum Gebrauch im Verhältnis 1:5 mit Wasser verdünnt. Hierbei stellt sich ein p_H-Wert von annähernd 6 ein. Die genaue Abgleichung auf 6,0 erfolgt durch Zugabe von etwas Eisessig oder 50%iger Natronlauge, je nachdem der gefundene Wert über oder unter 6,0 liegt. Hierbei ist gegebenenfalls auch die Temperaturkorrektur zu beachten.

Die zu untersuchende saure Lösung, die nicht mehr als 500 γ und nicht weniger als 0,5 γ Al enthalten soll, wird nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit 5%iger Natronlauge bis zur schwachen Rötung der Lösung neutralisiert. Dann werden genau 0,20 ml n Salzsäure zugegeben und anschließend 15 ml 0,1%iger Eriochromcyanin-R-Lösung. Nach genau 20 Minuten versetzt man mit 20 ml der Pufferlösung und füllt im Meßkolben auf 100 ml auf. Die Photometrierung erfolgt bei Al-Gehalten von 10–500 γ in der 0,5 cm-Küvette des Pulfrich-Photometers sofort nach Auffüllen der Lösung. Bei Al-Gehalten bis etwa 100 γ verwendet man dabei das Filter Hg 546, wenn man mit der Hagephot-Lampe arbeitet, oder das Filter S 53 beim Arbeiten mit der normalen Glühlampe. Bei Al-Gehalten über 100 γ verwendet man das Filter Hg 578 bzw. S 57 und mißt erst 20 Min. nach dem Auffüllen auf 100 ml. Bei Al-Gehalten unter 10 γ versetzt man die zu untersuchende Lösung nach dem Neutralisieren mit Natronlauge mit 0,10 ml n HCl, 3 ml Eriochromcyanin-Lösung, läßt 20 Min. stehen, fügt dann 15 ml Pufferlösung zu und füllt auf 25 ml auf. Photometriert wird in der 2 cm-Küvette mit Filter Hg 546.

Die Analysenwerte sind bei Anwendung von 50 γ Al auf ±0,7%, bei Anwendung von 0,5 γ Al auf ±8% der angewendeten Al-Menge reproduzierbar.

---

[1] J. Soc. chem. Ind. **63**, 317 (1944).

[2] Arbeiten über dieses Bestimmungsverfahren vgl. u. a. diese Z. **96**, 91 (1934); **105**, 130 (1936); **113**, 83, 102 (1938); **123**, 220 (1942); **124**, 17 (1942); **126**, 123, 426 (1944); **127**, 113 (1944).

[3] Beih. Z. Ver. dtsch. Chem., Nr. **48**, 92 (1944); die Chemie **55**, 364 (1942).

Für die Aluminiumbestimmung mit *Aurintricarbonsäure (Aluminon)*[1] geben C. H. Craft und G. R. Makepeace[2] folgende für die *Stahluntersuchung* geeignete Arbeitsweise an:

Man löst 0,5 g Stahl in 5 ml 60%iger $HClO_4$-Lösung und 5 ml 8 n HNO_3, verdampft fast bis zur Trockne, fügt 25 ml Wasser und 10 ml konz. Salzsäure zu, erhitzt zum Kochen und filtriert. Das Filtrat wird auf 20 ml eingedampft, in einen Scheidetrichter übertragen und hier zur Entfernung des Eisens mit 10 ml konz. Salzsäure und 30 ml Isopropyläther gut durchgeschüttelt. Das Ausschütteln wird ein zweites Mal wiederholt. Man versetzt dann die wäßrige Flüssigkeit mit 5 ml 60%iger Perchlorsäure und 5 ml 6 n Salpetersäure, raucht ab, bis das gesamte Chrom in Chromsäure übergeführt ist, versetzt mit 25 ml Wasser, filtriert, wenn nötig, neutralisiert mit Ammoniak gegen Lackmus und verdünnt schließlich mit Wasser so weit auf ein bestimmtes Volumen, daß 1 ml 0,002–0,008 mg Al enthält. 5 ml dieser Lösung werden mit 15 ml eines Gemisches aus gleichen Raumteilen folgender Lösungen versetzt: Aluminon-Reagens (0,1 g Aluminon wird in Wasser gelöst, mit 10 ml einer 10%igen Lösung von Benzoesäure in Methanol versetzt und mit Wasser auf 100 ml verdünnt), Gelatine-Lösung (1 g Knox-Gelatine wird in heißem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen mit 10 ml 10%iger Benzoesäure-Lösung in Methanol gemischt und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt), Pufferlösung (470 ml 15 n Ammoniak + 430 ml Eisessig. Die Lösung soll nach dem 20fachen Verdünnen p_H 5,25–5,35 besitzen. Nach dem Einstellen auf diesen Wert wird auf 1 l verdünnt).

Die mit dem Reagensgemisch versetzte Aluminiumlösung wird für 10 Min. in ein Heißwasserbad eingestellt, auf 100 ml verdünnt und bei 525 mη photometriert. Nach den beigebrachten Beleganalysen gibt das Verfahren sehr gute Resultate.

Zur Aluminiumbestimmung *in Nichteisenmetallen mit Aluminon* entfernt man nach J. A. Scherrer und W. D. Mogerman[3] anwesendes Blei als Bleisulfat und die meisten anderen störenden Metalle durch Elektrolyse in der Quecksilberzelle. Etwa vorhandenes Beryllium muß nach besonderem Verfahren abgetrennt werden.

N. Strafford und P. F. Wyatt[4] verwenden das *Aluminonverfahren* zur Bestimmung kleiner Mengen Aluminium (höchstens 70 γ Al) in *organischem Material*.

Nach Zersetzung der organischen Substanz mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure wird das anwesende Eisen, dessen Menge nicht mehr als 10 mg betragen soll, nach Zugabe von 2,5 ml 6%iger Cupferronlösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform entfernt. Diese Arbeitsweise bewährte sich besser als die früher bei der Aluminiumbestimmung in Wasser verwendete Extraktion des Eisens als EisenIII-rhodanid mit einem Gemisch von Amylalkohol und Äther[3]. Nach Entfernung des Eisens und Verkochen des Chloroforms neutralisiert man mit Ammoniak gegen Methylrot als Indikator, versetzt mit 5,0 ml 5 n Salzsäure im Überschuß, zerstört den Indikator durch Zugabe von 2 Tropfen Bromwasser, fügt 0,5 ml 10%ige Lösung von Hydroxylaminchlorid zu und verdünnt

---

[1] Vgl. u. a. diese Z. **88**, 133 (1932); **97**, 207 (1934).
[2] Ind. eng. Chem., Anal. Ed. t. **17**, 206 (1945).
[3] J. Res. Natl. Bur. Standards **21**, 105 (1938); durch Chem. Abstr. **32**, 6970 (1938).
[4] Analyst **72**, 54 (1947); durch Chem. Abstr. **41**, 3011 (1947).

auf 100 ml. 20 ml dieser Lösung werden mit 10 ml Wasser, 1,0 ml 5%iger Lösung von Gummi arabicum und 2,0 ml 0,2%iger Lösung von Aluminon versetzt, 5 Min. im Sieden erhalten, nach dem Abkühlen mit 4,0 ml 0,8 n Ammoniumboratlösung auf $p_H = 6{,}0$ gebracht, auf 50 ml aufgefüllt und nach 5 Min. photometriert.

Für die obenerwähnte Bestimmung des Aluminiums *in Wasser* (Speisewasser für Hochdruckkessel) ziehen Strafford und Wyatt[1] das Hämatoxylinverfahren von Hatfield[2] dem Aluminonverfahren vor.

F. W. Haywood, F. Harrison und A. M. R. Wood[3] bestimmen Aluminium in *Magnesiumlegierungen* auf Grund der Reaktion mit *Alizarin*[4].

Man löst 0,1 g der Legierung in 10 ml Wasser + 5 ml 33%iger Essigsäure und fügt dann 100 ml Wasser zu. Die Lösung, deren p_H-Wert 4,0 sein soll, wird auf 200 ml verdünnt. Man entnimmt Anteile von 10 oder 20 ml, gibt 100 ml Wasser und 10 ml 0,25%iger Lösung von Alizarin S zu und füllt auf 200 ml auf. Nach 10–30 Min. wird unter Verwendung von Grünfilter gegen Wasser photometriert. Das Verfahren liefert für Legierungen mit 0–12% Al genaue Resultate.

Verfahren zur Aluminiumbestimmung durch Fluorescenzmessung arbeiteten White und Mitarbeiter aus. Als Grundlage diente zunächst die Reaktion der Aluminiumsalze mit *Morin*[5].

Die Bestimmung wird bei p_H 3,1–3,3 durchgeführt und gestattet die genaue Erfassung von Aluminium in den Konzentrationsgrenzen 0,1–1,2 mg Al/l. Nachteil des Verfahrens ist, daß viele Begleitstoffe des Aluminiums, darunter Beryllium, die Bestimmung beeinträchtigen. Von diesem Mangel ist das neue, von A. Weissler und Ch. E. White[6] angegebene Verfahren frei. Es gründet sich auf den von Ch. E. White und C. S. Lowe[7] angegebenen Fluorescenznachweis des Aluminiums mit Pontachrome Blue Black R. Der Farbstoff gibt mit Aluminium-Ion eine rote Fluorescenz im Bereich 6365–7000 Å. Das Optimum der Fluorescenz liegt bei p_H 4,8–4,9. Bei hinreichendem Farbstoffzusatz (1,5 ml 0,1%iger Lösung) erreicht die Fluorescenz nach einstündigem Stehen bei Raumtemperatur ihr Maximum. Erhitzt man die zu prüfende Lösung vor dem Farbstoffzusatz auf höhere Temperatur, so tritt das Fluorescenz-Maximum erst nach längerem Stehen ein. Man sieht die Fluorescenz mit freiem Auge noch in Lösungen, welche 0,0004–0,0008 mg Al/50 ml enthalten. Das entspricht einer Empfindlichkeit von 1 Teil Al in 125000000 Teilen Lösung. Die Fluorescenz ist in den Grenzen 0–0,100 mg Al der Aluminiumkonzentration proportional.

Gefärbte Metall-Ionen, wie Eisen, Kupfer, Chrom, Nickel, Kobalt stören und müssen vor der Bestimmung entfernt werden. Dies geschieht zweckmäßig durch Elektrolyse an einer Quecksilberkathode. Titan und Vanadin

---

[1] Strafford, N. u. P. F. Wyatt: Analyst **68**, 319 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, I, 1313 (1944).

[2] Vgl. Fresenius, R. u. G. Jander: Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. III, S. 333.

[3] J. Soc. chem. Ind. **62**, 187 (1943); durch Chem. Abstr. **38**, 929 (1944).

[4] Vgl. dazu Mussakin, A. P.: diese Z. **105**, 351 (1936).

[5] White, Ch. E. u. C. S. Lowe: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 229 (1940).

[6] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 530 (1946).

[7] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **9**, 430 (1937); vgl. diese Z. **117**, 69 (1939).

stören die Aluminiumbestimmung ebenfalls, ihr Einfluß kommt aber bei der Stahlanalyse nicht zur Geltung, weil die beiden Metalle als Carbide im unlöslichen Rückstand bleiben. Andere Metalle, darunter Beryllium, sowie Anionen sind unschädlich.

Erforderliche Reagenzien: 0,1%ige Lösung von Pontachrome Blue Black R in 95%igem Alkohol. Man läßt die Lösung vor Benutzung einige Tage stehen.

10%ige Natronlauge. Man löst 25 g Natriumhydroxyd in der Platinschale in 250 ml Wasser und bewahrt die Lösung in Ceresinflasche auf, um Verunreinigung mit Aluminium aus dem Glas zu verhüten.

Man bringt 1 g der zu untersuchenden Probe (Stahl, Bronze, Mineral) passend in Lösung (in der Originalarbeit sind hierfür ausführliche Vorschriften angegeben), vertreibt die etwa zum Lösen verwendeten flüchtigen Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Flußsäure) durch Abrauchen mit Schwefelsäure, neutralisiert mit 10%iger Natronlauge genau gegen Methylrot als Indikator, versetzt mit genau 25,0 ml Schwefelsäure (1:9) und verdünnt im Meßkolben mit Wasser auf 500 ml. 10 ml der Lösung werden 1 Stde. lang in einer kleinen, mit Motor-Rührer versehenen Quecksilberkathoden-Zelle nach A. D. Melaven[1] mit einem Strom von etwa 0,5 Amp. elektrolysiert. Hierauf überträgt man die Flüssigkeit in einen 50 ml-Meßkolben, der 5 ml 10%iger Ammoniumacetatlösung und 1,50 ml 0,1%iger Farbstofflösung enthält. Man füllt zur Marke auf, läßt eine Stunde stehen und vergleicht dann die Fluorescenz-Intensität der Lösung mit der von vollständig gleichartig behandelten Standardlösungen von bekanntem Aluminiumgehalt. Da die Eichkurve nahezu eine gerade Linie ist, kommt man im allgemeinen mit 2 Vergleichslösungen aus. Die von den Verfassern mitgeteilten Analysenwerte von Stählen, Bronzen und Mineralien mit Gehalten von 0,001 bis etwa 2% Aluminium stimmen fast vollkommen mit den nach Standardmethoden festgestellten Aluminiumgehalten überein. A. Kurtenacker.

Mangan. *Manganbestimmung durch Überführen in MnIII-verbindungen.* Die in schwach saurer Lösung unter Bildung von manganiger Säure verlaufende Oxydation von MnII-salz durch Permanganat führt in Gegenwart von Komplexbildnern quantitativ zu dreiwertigem Mangan:

$$MnO_4' + 4\,Mn^{\cdot\cdot} + 8\,H^{\cdot} = 5\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O.$$

Man versuchte wiederholt, auf diese Reaktion Titrationsverfahren für Mangan zu gründen. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, daß das Titrationsende wegen der tiefroten Farbe der MnIII-komplexe visuell nicht genau festgestellt werden kann[2]. Metzger und Marrs[3] verwenden das visuelle Verfahren trotzdem zur Bestimmung kleiner Manganmengen, Holluta und Obrist[4] benutzen ein Taschenspektroskop zur Endpunktbestim-

---

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **2**, 180 (1930); vgl. diese Z. **83**, 131 (1931).

[2] Müller, E. u. O. Koppe: Z. anorg. Chem. **68**, 160 (1910); vgl. diese Z. **53**, 295 (1914).

[3] Metzger, F. J. u. L. E. Marrs: J. ind. eng. Chem. **3**, 333 (1911); **5**, 125 (1913); vgl. diese Z. **53**, 296 (1914).

[4] Holluta, J. u. J. Obrist: Mh. Chem. **41**, 555 (1921); **44**, 209 (1923); vgl. diese Z. **80**, 220 (1930).

mung, Müller und Wahle[1] titrieren potentiometrisch. Alle genannten Autoren arbeiten mit Alkalifluorid in schwach saurer Lösung als Komplexbildner. Die Umsetzung mit Permanganat erfolgt in diesen Lösungen bei Raumtemperatur ziemlich langsam, weshalb empfohlen wird, bei etwa 80° C zu titrieren[1].

Die Unannehmlichkeiten, die mit der Handhabung heißer flußsaurer Lösungen verbunden sind, werden vermieden, wenn man nach einem neuen Vorschlage von Lingane und Karplus[2] Pyrophosphat bei p_H 6–7 als Komplexbildner verwendet. Das Reaktionsprodukt hat die Zusammensetzung $[Mn(H_2P_2O_7)_3]'''$. Bei potentiometrischer Titration erfolgt die Potentialeinstellung im p_H-Bereich 6–7 sehr rasch: der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt ist groß, er beträgt für 0,1 n $KMnO_4$-Lösungen 100–200 Millivolt, unabhängig von der Manganmenge, welche titriert wird, und unabhängig von dem Volumen der Lösung. Mit abnehmendem p_H-Wert wird der Potentialsprung kleiner, in alkalischem Medium ($p_H > 8$) verliert der Pyrophosphatkomplex seine Beständigkeit und disproportioniert in Mn^{IV} und Mn^{II}. In verhältnismäßig reinen Mangansalzlösungen und einer Konzentration an $Na_2H_2P_2O_7$ zwischen 0,2 und 0,3 m liegt das Äquivalenzpunktpotential für p_H 6–7 bei $+0{,}47 \pm 0{,}02$ Volt gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode. In Gegenwart von großen Mengen anderer Metalle ergibt sich gewöhnlich ein etwas niedrigerer Wert.

Arbeitsvorschrift: Als Maßflüssigkeit dient die gewöhnliche, gegen Natriumoxalat eingestellte 0,02 molare Permanganatlösung, von der 1 ml 4,394 mg Mn entspricht. Alle verwendeten Reagenzien müssen frei sein von reduzierenden Substanzen. Dies gilt besonders auch für die NaOH-Lösung (ca. 5 n), welche zur Herstellung des gewünschten p_H-Wertes gebraucht wird. Bei Zugabe eines Tropfens Permanganatlösung zu 100 ml der Lauge darf keine Grünfärbung auftreten. Die Lauge ist in Glasstöpselflaschen aufzubewahren, weil sie aus Gummistöpseln reduzierend wirkende Stoffe aufnimmt.

Die zu titrierende Lösung befindet sich in einem Becherglas mit motorisch angetriebenem Glasrührer. Als Indikatorelektrode dient blankes Platin, als Bezugselektrode eine gesättigte Kalomel-Elektrode. Zur Messung der elektromotorischen Kraft kann wegen des großen Potentialsprunges am Ende der Titration eine einfache Potentiometerausrüstung verwendet werden, welche einige Millivolt abzulesen gestattet. Für rasche Titrationen genügt auch ein mit einem hohen Widerstand (300000 Ω) in Serie geschaltetes Voltmeter samt Stromschlüssel (Meßbereich des Voltmeters 1 Volt, Ablesegenauigkeit 0,01 Volt).

25–50 ml der zu untersuchenden Lösung werden mit 150–300 ml gesättigter Natriumpyrophosphatlösung (ca. 0,3 m) versetzt und durch Zugabe

[1] Müller, E. u. O. Wahle: Z. anorg. Chem. **129**, 37 (1923); vgl. diese Z. **63**, 146 (1923).

[2] Lingane, J. J. u. K. Karplus: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 191 (1946).

verdünnter Schwefelsäure oder Lauge auf p_H 6–7 gebracht. Bei farblosen Lösungen geschieht dies unter Zugabe von Bromthymolblau oder Chlorphenolrot als Indikator, bei gefärbten Lösungen mit Indikatorpapier.

Das Potential stellt sich nach jedem Permanganatzusatz rasch ein, so daß eine vollständige Bestimmung in 15–20 Min. ausgeführt werden kann. Bei direkter Titration sind weniger als 10 Min. erforderlich.

An den Titrationsergebnissen muß unter Umständen eine Korrektur für den Permanganatverbrauch der Natriumpyrophosphatlösung angebracht werden. Zur Feststellung der Korrektur bringt man 200 ml der gesättigten Pyrophosphatlösung mit verdünnter Schwefelsäure auf p_H 6 und titriert mit 0,002 m Permanganatlösung. Die Korrektur entspricht meist weniger als 0,05 mg Mn. Sie kann also vernachlässigt werden, wenn mehr als 50 mg Mn zu bestimmen sind.

Das Verfahren liefert sehr genaue Resultate, die bei reinen Manganlösungen anscheinend nur von der Genauigkeit der Volummessungen abhängen. Die von den Verfassern durchgeführten Bestimmungen ergaben für Manganmengen von einigen mg bis zu 200 mg mittlere Abweichungen von + 0,05%.

Luftsauerstoff hat keinen Einfluß auf die Titration. Fremdstoffe stören wenig. Selbst große Mengen an Cl', NO_3', SO_4'', ClO_4', $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, Mo^{VI}, U^{VI} bewirken keine Fehler. $Mg^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ sind in kleiner Menge ebenfalls unschädlich. Größere Mengen verursachen Niederschläge, die Mangan mitreißen. Stickoxyde müssen vor Zugabe der Pyrophosphatlösung entfernt werden (Auskochen, Rest durch kleine Mengen Harnstoff oder Sulfaminsäure zerstören).

Vanadium in vierwertiger Form wird mittitriert. 5-wertiges Vanadium oxydiert MnII in der Pyrophosphatlösung teilweise zu MnIII und wird selbst zu V^{IV} reduziert. Das verursacht keine Fehler, wenn weniger als 1/5 der Manganmenge an Vanadium da ist, weil V^{IV} durch Permanganat wieder rückoxydiert wird. Die Vanadium IV-Permanganatreaktion verläuft aber langsam, und es dauert bei größerer Vanadiummenge lange, bis sich konstante Potentiale einstellen. In Gegenwart größerer Vanadiummengen ist das Verfahren also schlecht anwendbar. Arbeitet man dagegen bei p_H 3–3,5 statt bei p_H 6–7, so wirkt Vanadium V auf Mangan II nicht ein, und man kann unter diesen Umständen noch 10 mg Mn in Gegenwart von 400 mg Vanadium V mit einer Genauigkeit von etwa 1% bestimmen.

Die Verfasser prüften das Verfahren an zahlreichen Proben von Manganerzen, Ferromangan, Spiegeleisen, Manganstahl, legierten Stählen, Manganbronze usw. Die Manganbestimmung konnte in allen Fällen ohne vorhergehende Trennungen durchgeführt werden. Die Ergebnisse stimmen mit den nach der Wismutatmethode erhaltenen praktisch vollständig überein.

Für die *maßanalytische Bestimmung des Mangans nach Oxydation zu Mangan III-salz* geben WATTERS und KOLTHOFF[1] ein neues Verfahren an. Die Mangansalzlösung wird in Gegenwart eines Überschusses an Pyrophosphat mit Bleiperoxyd zu $[Mn(H_2P_2O_7)_3]'''$ oxydiert und die Lösung dann polarographisch untersucht. Die polarographische Welle ist auf die Reduktion zu zweiwertigem Mangan zurückzuführen. Sie beginnt bei ungefähr + 0,3 V gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode. Sauerstoff stört nicht, da er bei negativeren Potentialen reduziert wird. Manganproben, welche 1 bis 100 mg Mangan als Sulfat, Nitrat oder Perchlorat in 50 ml enthalten, werden in einem 100-ml-Meßkolben mit so viel Säure versetzt, daß sich eine Gesamtmenge von 12 ml Salpetersäure (1 : 1) oder 4,5 ml Schwefelsäure (1 : 1) ergibt. Hierauf läßt man 20 ml 2 n $K_4P_2O_7$-Lösung unter Umrühren zufließen und bringt den p_H-Wert durch Zugabe von Ammoniak und Thymolblau als Indikator auf $p_H = 2{,}0—2{,}1$. Nach Zufügen von 5 ml 2%iger Lösung von Gummiarabicum oder 5 ml 2%iger Peptonlösung zur Unterdrückung der Maxima füllt man zur Marke auf. Mit einigen Millilitern dieser Lösung bestimmt man den polarographischen Residualstrom bei + 0,1 bis + 0,15 V. Man fügt ungefähr 1 g PbO_2 (Mn-frei) für je 25–50 mg Mn zu, schüttelt 10 Min. unausgesetzt, filtriert und bestimmt den scheinbaren polarographischen Diffusionsstrom bei 0,1–0,15 V. Der wahre Diffusionsstrom ergibt sich durch Subtraktion von dem Residualstrom. Mangangehalte zwischen 3 und 100 mg Mn können nach diesem Verfahren auf ungefähr 1% genau bestimmt werden.

Eisen stört, falls es in großen Mengen zugegen ist, Cr, V und Ce stören schon in kleiner Menge. Chromat wird mit arseniger Säure zu Chrom III reduziert, das man mit Vanadin, Cer und Eisen durch Fällung mit Pyridin entfernt. Dazu versetzt man die neutrale Lösung in einem 100 ml-Kolben mit 1 ml 18 n Schwefelsäure, verdünnt auf etwa 80 ml, fügt 15 ml wäßrige Pyridinlösung (1 Vol. Pyridin + 2 Vol. Wasser) zu, füllt auf und führt die polarographische Bestimmung in 50 ml durch.

Der durch Oxydation mit PbO_2 erhaltene Mangan III-komplex kann nach dem Abfiltrieren auch mit Eisen II-lösung und Diphenylbenzidin als Indikator titriert werden[2].

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Mangans in der dreiwertigen Form beschreiben TOMULA und AHO[3]. Die Oxydation erfolgt mit Bromat in Gegenwart von Pyrophosphorsäure. Die die Reaktion hindern-

[1] WATTERS, J. I. u. I. M. KOLTHOFF: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 8 (1943); **16**, 187 (1944), durch Chem. Abstr. **37**, 844 (1943); **38**, 1975 (1944); WATTERS, J. I.: Thesis University of Minnesota 1943.

[2] Titrationsverfahren von Mangan III-komplexen wurden auch von LANG, R. u. FR. KURTZ,: Z. anorg. Chem. **181**, 111 (1929); vgl. diese Z. **81**, 227 (1930); LANG, R.: diese Z. **102**, 8 (1935); LANG, R. u. E. FAUDE: diese Z. **108**, 181 (1937); HECZKO, TH.: diese Z. **68**, 433 (1926); Stahl Eisen **47**, 412 (1927) angegeben.

[3] TOMULA, E. S. u. V. AHO: Nord. Kemikermøde Forh. **5**, 186 (1939); durch Chem. Zbl. **113**, II, 2825 (1942).

den Brom-Ionen werden durch KCN unschädlich gemacht. Man versetzt die 2–40 mg Mn enthaltende Probelösung (höchstens 40 ml) in einem 100-ml-Meßkolben mit 6 ml konz. $H_4P_2O_7$-Lösung, 10 ml 18 n Schwefelsäure, 0,5–1 ml 0,5 mol KCN-Lösung und vor dem Erkalten mit 4–6 ml 1/6 mol $KBrO_3$-Lösung. Dann füllt man zur Marke auf und mißt die Farbe innerhalb 12 Stunden in Duboscq-Colorimeter unter Verwendung eines Lichtfilters mit dem optischen Schwerpunkt zwischen 492 und 509 mμ gegen eine gleichartig behandelte Vergleichslösung von bekanntem Mangangehalt. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und $NH^{\cdot}_4$ sind auch in größerer Menge unschädlich, ebensowenig stören kleine Mengen $Ca^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot}$. Dagegen beeinträchtigt $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ die Bestimmung. A. Kurtenacker.

Analysenmethoden für Manganbronze wurden von H. Ravner[1] sowie von E. K. Babson und W. W. Johnson[2] angegeben. Beiden Methoden ist gemeinsam, daß Zinn nicht als Metazinnsäure abgeschieden, sondern mit den anderen Metallen in Lösung gebracht wird. Bei Ravner geschieht dies durch Behandeln der Legierung mit Flußsäure und Salpetersäure, bei Babson und Johnson durch Lösen in Perchlorsäure und Salpetersäure. Kupfer und Blei werden nach beiden Verfahren elektrolytisch bestimmt[3], die Bestimmung der anderen Metalle erfolgt bei Ravner vorwiegend maßanalytisch, bei Babson und Johnson hauptsächlich gewichtsanalytisch. Zink wird aus der Differenz ermittelt.

Nachstehend eine kurze Wiedergabe der Arbeitsvorschriften:

Methode von Ravner: Man löst 2 g Probe in einem Gemisch von 15 ml Wasser, 0,75–1,0 ml Flußsäure (48%ig) und 10 ml konz. Salpetersäure, kocht zum Austreiben der Stickoxyde, verdünnt auf 200 ml, setzt einen Tropfen 0,1 n Salzsäure zu und elektrolysiert mit 1 Amp. 30 Min. lang. Wenn nach 2–3 Min. kein Bleidioxyd auftritt, fügt man der Lösung 10 ml 0,16%ige Bleinitratlösung zu. Nach 30 Min. versetzt man die Lösung mit 8 ml 18 n Schwefelsäure und setzt die Elektrolyse bis zur vollständigen Abscheidung des Kupfers fort. Zur Zinnbestimmung wird der Elektrolyt nach Zufügen von 10 ml 18 n Schwefelsäure und 5 ml 48%iger Flußsäure zum Rauchen abgedampft, mit Wasser auf 125 ml verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man filtriert, digeriert Filter samt Niederschlag mit Salpetersäure und Schwefelsäure, um das Papier zu zerstören, dampft zweimal zum Rauchen ab, reduziert mit metallischem Blei und titriert das Zinn in CO_2-Atmosphäre mit Jodid-Jodat. Das Filtrat vom Zinnsulfidniederschlag dient zur Bestimmung des Eisens und Nickels. Zur Fe-Bestimmung entfernt man H_2S durch Kochen im CO_2-Strom und titriert dann mit CerIV-sulfat. In der Lösung wird Ni nach Zugabe von Citronensäure und Neutralisieren mit Dimethylglyoxim gravimetrisch bestimmt. Zur Bestimmung des Aluminiums löst man 2 g Probe in 25 ml 6 n Salpetersäure, raucht mit Schwefelsäure ab, verdünnt und entfernt die störenden Metalle durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode. Die restliche Lösung wird 2 Min. lang mit etwas SO_2-Lösung

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 41 (1945).

[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 292 (1946).

[3] Ein Verfahren für die elektrolytische Bleibestimmung in Manganbronze findet man auch bei Schkotowa, S. N.: Betriebslab. (USSR) **9**, 470 (1940); Chem. Zbl. **112**, II, 1177 (1941).

gekocht, worauf man das Aluminium wie üblich mit Ammoniak fällt und als Al_2O_3 zur Wägung bringt. Etwa vorhandene Kieselsäure ist vor dem Wägen des Niederschlages durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure zu entfernen. Die Manganbestimmung erfolgt in einer besonderen Einwage nach dem Persulfatverfahren.

Zahlreiche Analysen von Standardproben zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung.

Methode von Babson und Johnson: Man löst 1 g Probe in einem Gemisch von 4 ml Salpetersäure (1,42) und 6 ml Perchlorsäure (70%ig), verdampft bis zum Entweichen von Perchlorsäuredämpfen, verdünnt mit heißem Wasser auf 200 ml, sättigt mit Schwefelwasserstoff, filtriert nach Zugabe von Filterbrei und wäscht die gefällten Sulfide mit heißem Wasser vollständig aus. Filter und Niederschlag werden im Porzellantiegel verbrannt, worauf man den Rückstand in ein Becherglas überträgt und hier mit 10 ml Salpetersäure (1,42) bis zur Lösung des schwarzen Kupferoxyds erwärmt. Nach Verdünnen mit heißem Wasser auf 50 ml und Zusatz von etwas Filterbrei wird der Zinn-Niederschlag abfiltriert, abwechselnd mit heißem Wasser und verdünnter Salpetersäure gewaschen, schließlich geglüht und als SnO_2 gewogen. Das Filtrat der Zinnbestimmung wird zur elektrolytischen Kupfer- und Bleibestimmung mit Wasser auf etwa 200 ml verdünnt, mit 2 ml Schwefelsäure (1:1) und etwas Harnstoff oder Aminosulfonsäure versetzt. Die Elektrolyse erfolgt an Netzkathode und rotierender Netzanode mit 2,5 Amp. ungefähr 60 Min. lang. Im Filtrat des Sulfidniederschlages wird Eisen nach Wegkochen des Schwefelwasserstoffs und Zugabe von 10 ml Schwefelsäure (1:1) mit 0,05 n $KMnO_4$-Lösung titriert. Die austitrierte Lösung versetzt man mit 10 g Ammoniumchlorid und bestimmt die Summe $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ nach doppelter Fällung mit Ammoniak. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Nickels mit Dimethylglyoxim. Mangan wird in einer besonderen Einwage nach bekannten Verfahren bestimmt.

Nach Angabe von Babson und Johnson kann ein Analytiker in 8 Std. 12 Proben nach diesem Verfahren analysieren. Die mitgeteilten Analysenergebnisse stimmen mit den Sollwerten bis auf wenige Hundertstel Prozente überein.

A. Kurtenacker.

Kobalt. Für die *gewichtsanalytische Bestimmung* des Kobalts schlägt J. Lamure[1] die Fällung und Wägung als $Co[Hg(CNS)_4]$ vor. Die zur Trockne eingedampfte Kobaltlösung wird mit so viel Quecksilberchloridlösung (27 g $HgCl_2$ in 500 ml Wasser) versetzt, daß wenigstens 1 Teil Hg auf 1 Teil Kobalt entfällt. Dann fügt man unter Rühren das doppelte Volumen einer Lösung von 30 g NH_4CNS in 500 ml Wasser zu. Wenn die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit noch Kobaltfarbe zeigt, werden weitere Mengen der Reagenslösungen zugegeben, doch soll ein großer Überschuß vermieden werden. Der Niederschlag wird in einem Filtertiegel gesammelt, zuerst mit 1–2 ml verdünnter Fällungsflüssigkeit, dann mit 1–2 ml Alkohol gewaschen, bei 90° getrocknet und gewogen.

Maßanalyse: Nach N. Léontovich und I. Bénard[2] scheidet man Kobalt als $K_3Co(NO_2)_6$ ab und bestimmt den Nitritgehalt im Niederschlag durch Titration mit Bichromat. Um einen der Formel $K_3Co(NO_2)_6$ entsprechenden

[1] Bl. Soc. chim. **1946**, 561; durch Chem. Abstr. **41**, 2656 (1947).

[2] Bl. Soc. chim. France, Mém. [5] **13**, 157 (1946); durch Chem. Zbl. (Akad. Verl.) **118**, I, 1223 (1947).

Niederschlag zu erhalten, versetzt man die essigsaure Kobaltsalzlösung mit überschüssigem Natriumnitrit. Nach vorübergehender Braunfärbung bildet sich die rosa gefärbte Lösung von $Na_3Co(NO_2)_6$, aus der auf Zusatz von Kaliumsulfat sofort hellgelbes $K_3Co(NO_2)_6$ fällt. Man läßt 12 Stunden stehen, zentrifugiert, hebert die überstehende Flüssigkeit ab, suspendiert den Niederschlag nochmals in Kaliumsulfatlösung, zentrifugiert und hebert die Flüssigkeit wieder ab. Der Niederschlag wird hierauf in einer gemessenen Menge 0,4 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure in der Wärme gelöst, der unverbrauchte Dichromatrest wird nach Zugabe von Phosphorsäure mit EisenII-Lösung unter Verwendung von EisenII-phenanthrolin als Indikator zurücktitriert. Die Kobaltbestimmung nach diesem Verfahren wird selbst durch die 100fache Menge Eisen, Nickel oder Kupfer nicht beeinträchtigt.

Die von P. Dickens und G. Maassen[1] angegebene *potentiometrische Bestimmung* des Kobalts mit *Kalium-EisenIII-cyanid* in ammoniakalischer, citrathaltiger Lösung wird von R. Ahrens[2] zur Bestimmung kleiner Mengen Kobalt *in Erzen* empfohlen. Man löst 5 g Probe in einem Gemisch von Salzsäure und Flußsäure, raucht mit Salpetersäure und Schwefelsäure ab, nimmt mit Wasser auf und filtriert vom Unlöslichen ab. Um Störungen bei der Titration durch andere Metalle zu vermeiden, fällt man Kobalt gemeinsam mit vorhandenem oder zugesetztem Kupfer (50 mg Cu als $CuSO_4$) als Xanthogenat. Dazu wird die Lösung mit 25 ml Citronensäurelösung (1200 g/l) versetzt, mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und nach starkem Verdünnen mit einer Lösung von 3 g Kaliumxanthogenat bei etwa 50° gefällt. Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wird in Königswasser gelöst, die Lösung wird mit Salpetersäure und Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf und gießt die Lösung in ein Becherglas, welches 5 ml Ammoniumcitratlösung (200 g Citronensäure + 70 ml konz. Ammoniak im Liter) und 30 ml konz. Ammoniak enthält. Dann titriert man potentiometrisch mit 2,75%iger KaliumeisenIII-cyanidlösung. Das Verfahren eignet sich für Kobaltgehalte von 0,005–5,0%.

N. D. Ivanova und S. I. Malov[3] verwenden das potentiometrische Titrationsverfahren mit EisenIII-cyanid zur Kobaltbestimmung *im Stahl*, *in metallischem Nickel*, *in Kobalt-Nioblegierungen und in „Pobedit“* (75–80% W und 5–12% Co). Die Lösung der Materialien (1–2 g Einwage) in Salzsäure-Salpetersäure, Salpetersäure oder Salpetersäure-Flußsäure wird mit Schwefelsäure versetzt und bis zum Entweichen von SO_3-Nebeln abgeraucht. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 30 ml Wasser, versetzt mit 30 ml Citrat- oder Tartratlösung (125 g Citronensäure oder Weinsäure werden in 250 ml Wasser gelöst, mit 125 ml konz. Ammoniaklösung versetzt und filtriert) und 50 ml konz. Ammoniaklösung und titriert mit $K_3Fe(CN)_6$-Lösung bis zum Potentialsprung. Wolfram stört nicht.

[1] Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforschg. **17**, 191 (1935); Arch. Eisenhüttenw. **9**, 487 (1935); vgl. diese Z. **114**, 229 (1938).

[2] Metall u. Erz **41**, 133 (1944); durch Chem. Zbl. **115**, II, 1097 (1944).

[3] Betriebslab. (USSR) **12**, 624 (1946); durch Chem. Abstr. **41**, 2347 (1947).

A. J. Hall und R. S. Young[1] empfehlen eine Modifikation des Verfahrens von Dickens und Maassen zur Kobaltbestimmung in *Erzen*. Die säureunlöslichen Teile der Proben und die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe können bei der Kobaltbestimmung zugegen sein. In Lösung befindliches Nickel stört ebenfalls nicht.

In manganhaltigen Proben ergibt die Titration mit EisenIII-cyanid die Summe Mangan + Kobalt. Der Kobaltgehalt selbst muß also aus der Differenz berechnet werden, indem man vom Gesamtverbrauch an Maßflüssigkeit den dem Mangangehalt entsprechenden Wert abzieht. V. M. Zwenigorodskaja[2] empfiehlt ein direktes Bestimmungsverfahren für Mangan und Kobalt. Darnach führt man Mangan zunächst durch potentiometrische Titration mit Permanganat in flußsaurer Lösung[3] in die dreiwertige Stufe über und schließt dann die potentiometrische Titration des Kobalts mit EisenIII-cyanid an. Der Permanganatverbrauch entspricht der Menge Mangan, der Verbrauch an EisenIII-cyanidlösung der Menge Kobalt.

Colorimetrie. Das Verfahren der Kobaltbestimmung nach E. S. Tomula[4] als Rhodanid in acetonhaltiger Lösung wurde von B. Mader[5], E. Stengel[6], H. M. Putsché und W. F. Malooly[7] zur Kobaltbestimmung *im Stahl* empfohlen. Das sehr störende Eisen wird mit Zinkoxyd abgetrennt, da das Eisen bei seiner großen Menge im Stahl nicht einwandfrei durch Zugabe von Pyrophosphat oder Fluorid maskiert werden kann. Mit dem Eisen werden durch die Zinkoxydfällung auch andere störende Stahlbestandteile entfernt. Von den neben Kobalt im Zinkoxyd-Filtrat verbleibenden Metallen beeinträchtigt Mangan in mäßiger Menge die Kobaltbestimmung gar nicht, erst Gehalte von etwa 10% bedingen eine Extinktionserhöhung, die aber bis etwa 20% praktisch belanglos ist. Nickel verursacht eine Farbvertiefung, auf welche aber erst bei Gehalten von über 10% Rücksicht genommen werden muß[6]. Die blaue Kobaltrhodanidlösung in Aceton zeigt die größte Absorption bei etwa 610 mμ. In diesem Gebiet muß man bei Verwendung des Filters S 61 bei höheren Kobaltgehalten die Lösung stark verdünnen und bei sehr geringer Schichtdicke messen. Es ist daher nach Mader und Stengel zweckmäßig, im Bereich etwa halb so starker Absorption im monochromatischen Licht der Quecksilberdampflampe unter Benutzung des Filters Hg 578 zu arbeiten. In diesem Gebiet sind auch die Störungen durch Nickel geringer als im Bereich des Filters S 61. Die Farbtiefe nimmt mit steigendem Rhodanidgehalt und mit steigendem Acetongehalt zu und erreicht das Maximum bei etwa 4 g NH_4CNS und bei 50 ml Aceton in 100 ml Lösung[6]. Höhere Gehalte an Rhodanid ändern die Farbe nicht mehr[7]. Nach Stengel entwickelt sich die Farbe sofort nach dem Zusammen-

[1] Chemistry and Industry **1946**, 394; durch Chem. Abstr. **41**, 660 (1947).
[2] Betriebslab. (USSR) **11**, 1010 (1945); durch Chem. Abstr. **40**, 7052 (1946).
[3] Vgl. diese Z. **128**, 337 (1948).
[4] Diese Z. **83**, 6 (1930).
[5] Die Chemie **56**, 215 (1943).
[6] Stengel, E.: Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker, Nr. **48**, 84 (1944); Die Chemie **55**, 365 (1942); **56**, 47 (1943).
[7] Putsché, H. M. u. W. F. Malooly: Analytic. Chem. **19**, 236 (1947).

mischen der Reagenzien vollständig und ändert sich auch nach 1 Stunde nicht, nach PUTSCHÉ und MALOOLY treten in den ersten Minuten Unregelmäßigkeiten auf, weshalb empfohlen wird, die Farbmessung erst nach 5 Minuten vorzunehmen. Das BEERsche Gesetz gilt, die Eichkurve ist also eine Gerade (außer bei höheren Extinktionen im Gebiet des Farbfilters S 61)[1]. Temperaturänderungen zwischen 20 und 30° beeinflussen die Farbe nicht[2].

Nach STENGEL[3] löst man 0,5 g Probe (bei Kobaltgehalten unter 1% 1 g) in 40 ml Salzsäure (1:1), oxydiert mit der gerade hinreichenden Menge Salpetersäure, verdampft fast bis zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, kocht bis zur Vertreibung der nitrosen Dämpfe, spült in einen 250-ml-Meßkolben – bei Kobaltgehalten über 20% in einen 500 ml-Kolben –, verdünnt auf etwa die Hälfte des Volumens und gibt vorsichtig unter Umschütteln so lange kleine Mengen aufgeschlämmtes Zinkoxyd hinzu, bis der Niederschlag gerinnt und die überstehende Flüssigkeit klar ist. Hierauf wird zur Marke aufgefüllt und filtriert. 25 ml des Filtrates versetzt man im 100 ml-Meßkolben mit 20 ml Ammoniumrhodanidlösung (25%ig), etwa 0,02 g Natriumfluorid und füllt mit Aceton zur Marke auf. Dann wird mit Hilfe des Polaphots im monochromatischen Licht der Hagephotlampe unter Benutzung des Filters Hg 578 gegen Wasser photometriert. Der Kobaltgehalt ergibt sich aus der Eichkurve oder läßt sich nach der Gleichung % Co = m · 14,2 berechnen (m = Extinktion). Die Gleichung gilt für 0,5 g Einwage und 250 lm Ausgangsvolumen.

PUTSCHÉ und MALOOLY[2] arbeiten ähnlich wie STENGEL, sie berücksichtigen aber die Eigenfärbung der Stahllösung und der Reagenzien. Für mittlere Kobaltgehalte beträgt die Einwage 0,25 g. Nach dem Lösen in Salzsäure und Salpetersäure wird mit 10 ml Perchlorsäure abgeraucht, um Chrom in Chromat überzuführen. Nach der Zinkoxydfällung füllt man auf 250 ml auf, versetzt 25 ml des Filtrates mit 5 ml gesättigter schwefliger Säure und vertreibt den SO_2-Überschuß durch Kochen. Durch die schweflige Säure soll vor allem Kobalt sicher vollständig in die zweiwertige Form übergeführt werden; in Lösung verbliebene Anteile von Eisen, Chrom usw. werden gleichzeitig reduziert. Man versetzt die Lösung hierauf mit 15 ml 40%iger Natriumrhodanidlösung und füllt mit Wasser auf 50 ml auf. Es folgen vier Farbmessungen, für welche die Autoren das photoelektrische Colorimeter nach KLETT-SUMMERSON mit Rotfilter Nr. 2424, 3,51 mm stark, und Blaufilter Nr. 4308, 3,08 mm stark, verwenden. Einmal werden 5,0 ml der Lösung mit genau 10 ml Wasser gemischt und gemessen (Ablesung A), weitere 5,0 ml Lösung werden nach dem Mischen mit genau 10 ml Aceton gemessen (Ablesung B). Zur Ermittlung der Leerwerte der Reagenzien werden 15 ml 40%iger NaCNS-Lösung mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Je 5 ml dieser Lösung werden einmal mit 10 ml Wasser, das andere Mal mit 10 ml Aceton gemischt und die Farbmessungen durchgeführt (Ablesungen a bzw. b). Der Kobaltgehalt ergibt sich aus der Gleichung:

$$\% \text{ Co} = \frac{(\text{B} - \text{b}) - (\text{A} - \text{a}) \text{ Faktor}}{\text{Einwage}} \times 100.$$

Der Faktor wird durch Untersuchung von Standard-Kobaltnitratlösungen (1 mg Co/ml), oder durch Untersuchung legierter Stähle festgestellt, denen man genau bekannte Mengen Kobalt zusetzt. Das Verfahren wurde für Kobaltgehalte zwischen 0,008 und 60% Co angewendet und für legierte Stähle, welche außer Eisen größere Mengen Cr, Ni, Mn, Cu, Ti, C, Al, Si, Mo, V, W, Nb, Se und verschiedene

[1] MADER, B.: die Chemie **56**, 215 (1943).
[2] PUTSCHÉ H. M. u. W. F. MALOOLY: Analytic. Chem. **19**, 236 (1947).
[3] Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker, Nr. **48**, 84 (1944).

andere Elemente enthielten. Die Resultate zeigen bei Kobaltgehalten bis zu 20% höchstens Abweichungen von $\pm 0{,}04\%$ vom Gesamtkobaltgehalt. Bei höheren Kobaltgehalten werden die Abweichungen etwas größer, weil kleinere Einwagen angewendet werden müssen.

V. M. Zwenigorodskaja[1] gestaltete ihr früher ausgearbeitetes Rhodanid-Acetonverfahren[2] zu einem *Halbmikroverfahren* um. Die Einwage beträgt je nach Kobaltgehalt 0,05–0,1 g. Nach dem Lösen in Salzsäure-Salpetersäure und wiederholtem Abrauchen mit Salzsäure zur Vertreibung der nitrosen Gase fügt man 1 g Ammoniumchlorid zu, neutralisiert nahezu, versetzt mit einigen Kryställchen Ammoniumrhodanid und läßt 10%ige Lösung von Natriumpyrophosphat zutropfen, bis die rote Eisenrhodanidfarbe verschwunden ist und nur die Färbung von Chrom oder Nickel bestehen bleibt. Dann wird 1 g Ammoniumrhodanid zugegeben und etwa die Hälfte der zuerst verbrauchten Menge Pyrophosphatlösung. Man verdünnt schließlich die höchstens 10 ml betragende Lösung ohne Rücksicht auf einen Niederschlag im Colorimeterzylinder mit Aceton auf 20 ml, läßt den Niederschlag absitzen und vergleicht die Farbe mit der von gleichartig behandelten Standard-Kobaltlösungen.

R. S. Young und A. J. Hall[3] *extrahieren den Kobaltrhodanidkomplex* bei p_H 0,9–1,0 *mit einem Gemisch von* 3 *Vol. Amylalkohol und* 1 *Vol. Äther* und vergleichen die Farbintensität dieser Lösungen mit der Farbe von Standard-Kupfersulfatlösungen, die als haltbare Vergleichslösungen an Stelle der nicht haltbaren Lösungen des Kobaltrhodanids in Amylalkohol-Äther dienen. Eine Lösung von 0,08 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ in 10 ml entspricht in ihrer Farbe einer Lösung von 0,02 g Co in 10 ml. Der Kobaltgehalt der zu untersuchenden Lösung soll 0,02–0,40 mg betragen, dementsprechend sind die Einwagen bzw. Verdünnungen zu wählen. Man verdampft die in Salzsäure-Salpetersäure (bei hohem Eisengehalt in Salpetersäure-Kaliumchlorat) gelöste Probe zur Trockne, nimmt den Rückstand mit genau 1 ml Salzsäure auf, verdünnt je nach Kobaltgehalt auf 50 oder 200 ml und verwendet 5 ml der Lösung für den Farbenvergleich. Anwesendes Eisen wird durch Reduktion mit Natriumthiosulfat und Zugabe von Na_3PO_4 unschädlich gemacht, bei hohem Eisengehalt werden noch Ammoniumacetat und Weinsäure zugefügt. Nach Versetzen mit einem Überschuß an Ammoniumrhodanid extrahiert man mit dem Amylalkohol-Äthergemisch und führt den Farbenvergleich in der blauen Schicht aus. Das Verfahren gibt nach den mitgeteilten Beleganalysen für Kobaltgehalte von 0,01–4,0% Kobalt genaue Resultate, es kann aber bei entsprechender Verkleinerung der Einwage auch für Kobaltgehalte bis 10% verwendet werden. Fremde Metalle stören nicht.

N. Foglino und S. Bertoldi[4] bestimmen Kobalt *im Stahl*, indem sie den *Kobaltrhodanidkomplex mit Butylalkohol extrahieren* und anwesendes Eisen mit Natriumpyrophosphat unschädlich machen.

---

[1] Betriebslab. (USSR) **11**, 1022 (1945); durch Chem. Abstr. **40**, 7052 (1946).
[2] Betriebslab. (USSR) **7**, 1350 (1938); vgl. diese Z. **124**, 435 (1942).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 264 (1946).
[4] Ann. Chim. applic. **32**, 206 (1942); durch Chem. Abstr. **37**, 1096 (1943).

Die *Extraktion des Kobaltrhodanidkomplexes* mit organischen Lösungsmitteln wird häufig zur *Trennung* des Kobalts von anderen Elementen verwendet, z. B. bei der Untersuchung *biologischer Materialien*. Nach N. S. Bayliss und R. W. Pickering[1] erfolgt das Ausschütteln am besten mit einer Mischung von 35 Vol.-% Amylalkohol und 65 Vol.-% Äther. Wenn die wäßrige Phase 10–20 γ Co in 50 ml enthält und die Konzentration der Lösung an Ammoniumrhodanid wenigstens 20% beträgt, können 86% des Kobalts durch eine einzige Extraktion mit 20 ml der obigen Mischung bei $p_H = 3{,}5$ entfernt werden. Bei zweimaligem Ausschütteln gehen 98%, bei dreimaligem Ausschütteln 99,7% des Kobalts in das organische Lösungsmittel über. $p_H = 3{,}5$ ist der Optimalwert für die Ausschüttelung des Kobaltrhodanidkomplexes. Man erreicht diesen p_H-Wert am einfachsten, indem man 50 ml der wäßrigen Phase mit 5 ml 6n Salzsäure versetzt und Ammoniumcitrat zugibt, bis die rote Farbe von Eisen III-rhodanid gerade verschwindet. Dadurch werden gleichzeitig Störungen durch das anwesende Eisen vermieden. Der Kobaltrhodanidkomplex kann aus dem organischen Lösungsmittel durch Ausschütteln mit 2 m Ammoniaklösung in die wäßrige Phase rücküberführt werden. Die Kobaltbestimmung erfolgt in der wäßrigen Phase nach Zersetzung des Rhodans durch Behandeln mit Salpetersäure.

Mit *Nitroso-R-Salz* (Natrium-1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonat) geben Kobaltsalze in neutralen oder schwach sauren (gepufferten) Lösungen einen roten Farbstoff von der Zusammensetzung $[C_{10}H_4 \cdot OH \cdot NO \cdot (NaSO_3)_2]_3 \cdot Co$, der auch bei nicht zu langem Kochen mit Salpetersäure beständig ist[2]. Die maximale Absorption der roten Lösung liegt bei 420 mμ. Man mißt also bei colorimetrischen Bestimmungen am besten unter Verwendung eines Blaufilters. Die Messung bei 420 mμ ergibt auch die größte Empfindlichkeit des Verfahrens. Das Beersche Gesetz gilt bis zu Verdünnungen von etwa 2×10^{-4} mg Co/ml. Darunter treten Abweichungen auf[3]. Zur colorimetrischen Bestimmung des Kobalts versetzt man nach E. B. Kidson, H. O. Askew und J. K. Dixon[4] die zu untersuchende neutrale Lösung mit 0,5 ml Salzsäure (1:1), oxydiert mit einigen Tropfen Salpetersäure, kocht kurz auf, fügt nach dem Abkühlen 2 ml 0,1%iger Lösung von Nitroso-R-Salz und 2 g Natriumacetat zu, neutralisiert bei 70° mit Lauge gegen Phenolphthalein als Indikator, säuert mit Salzsäure eben an, fügt 5 ml Salpetersäure zu, kocht auf und colorimetriert die rot gewordene Lösung. Nach D. P. Maljuga[5] setzt man zu 2 ml der schwach sauren Kobaltlösung (mit etwa 0,005 mg Co/ml) 1–2 ml gesättigter Na-

---

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 446 (1946).

[2] van Klooster, H. S.: J. Am. chem. Soc. **43**, 746 (1921); Chem. Zbl. **93**, II, 111 (1922). Näheres über den Reaktionsverlauf vgl. Maljuga[5].

[3] Willard, H. und S. Kaufmann: Analytic. Chem. **19**, 505 (1947)

[4] New Zealand J. Sci. Tech. **18**, 601 (1936); durch Chem. Zbl. **108**, I, 3994 (1937).

[5] J. analytic. Chem. (USSR) **1**, 176 (1946); durch Chem. Zbl. (Akad. Verl.) **118**, I, 1106 (1947); Chem. Zbl. (Verl. Chemie) **118**, I, 749 (1947).

triumacetatlösung, 1 ml 0,1%iger Reagenslösung, kocht bis zur schwach alkalischen Reaktion gegen Lackmus, kühlt ab und filtriert. Nach Zufügen von 1–2 ml Salpetersäure (1:1) wird 1 Minute gekocht, abgekühlt und gegen eine Standardlösung colorimetriert, die 0,01 mg Co/ml enthält. Bei einer Einwage von 1 g ist es nach Angaben des Verfassers nach dieser Methode möglich, 0,001 mg Kobalt mit einer Genauigkeit von 2–3% zu bestimmen. Die durch Kupfer und Nickel bewirkten Störungen können beseitigt werden, indem man die mit Natriumacetat versetzte Lösung der Probe zuerst erwärmt und nach Zusatz der Reagenslösung kocht. Dadurch werden die Nitroso-R-Salzkomplexe des Kupfers und Nickels hydrolisiert. Man filtriert den entstandenen Niederschlag ab und behandelt das Filtrat weiter wie angegeben. Zur Bestimmung des *Kobalts im Stahl* verfährt man nach F. W. Haywood und A. A. R. Wood[1] wie folgt:

Man löst 0,5 g Probe in 20 ml „Spekker-Säure" (150 ml Phosphorsäure [D = 1,75] und 150 ml konz. Schwefelsäure, mit Wasser auf 1 l verdünnt), fügt 5 ml Salpetersäure (1,20) zu, raucht ab bis zum Entweichen von SO_3-Nebeln, nimmt mit Wasser auf und verdünnt auf 100 ml. Von dieser Lösung werden zweimal je 10 ml abpipettiert. Die ersten dienen zur Herstellung der Farblösung. Man versetzt sie mit 10 ml 0,2%iger wäßriger Lösung von Nitroso-R-Salz, 10 ml Natriumacetatlösung (500 g $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ im Liter), erhitzt zum Sieden, gibt 5 ml Salpetersäure (1,42) zu und kocht mindestens 1 Min., aber nicht länger als 2 Min., kühlt ab und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Die zweiten 10 ml der obengenannten Lösung werden genau ebenso beahndelt, nur entfällt der Zusatz der Lösung von Nitroso-R-Salz. Man photometriert beide Lösungen mit Spectrum-Blaufilter Nr. 602. Die Differenzen in den Ablesungen entsprechen der Farbe des Kobalts im Stahl. Der der Farbe entsprechende Kobaltgehalt wird aus der Eichkurve entnommen. Diese gewinnt man durch Untersuchung von Kobaltsulfatlösungen mit 0,05 mg Co/ml. Die vorstehenden Versuchsbedingungen gelten für Kobaltgehalte bis 1%. Für größere Mengen Kobalt sind die Einwagen zu verkleinern oder die Verdünnungen zu vergrößern. Das Verfahren wurde von den Verfassern für Kobaltstähle mit 0,02–37,3% Co angewendet. Die Fehler betragen etwa ±1% vom Kobaltgehalt. Dauer der Analyse etwa 100 Min.

Zur Kobaltbestimmung in *metallurgischen Produkten* mit Nitroso-R-Salz bemißt man nach R. S. Young, E. T. Pinkney und R. Dick[2] die Einwage und die Verdünnung so, daß in dem zur Farbmessung kommenden aliquoten Teil 0,01 bis 0,5 mg Co zugegen sind. Das Untersuchungsmaterial wird je nach Beschaffenheit mit Salpetersäure, Salzsäure mit oder ohne Zusatz von Brom oder Flußsäure zersetzt. Man raucht dann mit Schwefelsäure ab, nimmt mit Wasser auf, fällt Kupfer mit Schwefelwasserstoff, vertreibt den Schwefelwasserstoffüberschuß aus dem Filtrat durch Kochen, oxydiert mit Salpetersäure, raucht mit Schwefelsäure fast zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, neutralisiert mit Alkalilauge gegen Phenolphthalein als Indikator, fügt 2 ml „Spekkersäure", 10 ml Nitroso-R-Salzlösung, 10 ml Natriumacetatlösung zu und verfährt weiter wie oben angegeben.

Das Verfahren gibt nach den mitgeteilten Beleganalysen für Kobaltgehalte von 0,0001 bis 1,45% Co sehr befriedigende Resultate. Von den durch Schwefelwasserstoff nicht entfernten Metallen können ohne Störung zugegen sein: Fe in wenigstens

[1] J. Soc. chem. Ind. **62**, 37 (1943).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 474 (1946).

1000facher Menge, Al, Zn, Ti, Th, U, Zr, W, Ba, Sr, Ca, Mg in 100facher Menge, Mangan in mehr als 50facher Menge, Ni und V in 25facher Menge, Cr in 15facher Menge. Die Lösung von Nitroso-R-Salz soll täglich frisch hergestellt werden.

Das Verfahren mit Nitroso-R-Salz wird auch zur colorimetrischen Bestimmung des Kobalts in *biologischem Material*[1], in *Böden*[2], in *gesinterten Metallcarbiden*[3] verwendet.

R. J. DE GRAY und E. P. RITTERSHAUSEN[4] empfehlen zur *colorimetrischen Kobaltbestimmung* eine Modifikation der Methode von W. J. AGNEW[5], die auf Messung der roten Farbe beruht, welche Kobaltsalze mit *KaliumeisenIII-cyanid* in ammoniakalischer Lösung geben.

Man raucht die Kobaltlösung, welche frei von anderen Kationen sein muß, mit Schwefelsäure ab, neutralisiert mit 25%iger Natronlauge gegen Lackmus, versetzt mit 10 ml 1%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung und 20 ml konz. Ammoniakflüssigkeit, füllt auf 100 ml auf und mißt die Farbe in einem photoelektrischen Colorimeter mit Hellige-Filter Nr. 469–40. Eine Blindprobe ohne Kobalt wird auf die gleiche Art behandelt wie die zu untersuchende Probe, und das Colorimeter wird mit dieser Lösung auf 100% Durchlässigkeit eingestellt. Die mit Kobaltlösungen von bekanntem Gehalt aufgenommene Eichkurve ist bei Gehalten zwischen 4 und 40 mg Co eine Gerade. Die Kobaltbestimmung wird durch andere Kationen und durch nicht flüchtige Säuren beeinträchtigt. Diese Stoffe müssen also vor der Bestimmung entfernt werden, wozu das Extraktionsverfahren mit 6n Salzsäure in gewissen Fällen dienen kann.[6].

Nach G. BOGATZKI[7] eignet sich das EisenIII-cyanidverfahren zur Schnellbestimmung von Kobalt *in Werkzeugstählen und Schnellarbeitsstählen*. Man löst 0,2 g Probe im 200-ml-Meßkolben in 10 ml Säuregemisch (150 ml konz. Schwefelsäure und 200 ml konz. Phosphorsäure, mit Wasser auf 1 l verdünnt), oxydiert mit 5 Tropfen konz. Salpetersäure und verdampft bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit wenig Wasser, fügt 80 ml ammoniakalische Ammoniumcitratlösung zu (250 g Citronensäure in 250 ml Wasser gelöst, unter Kühlen mit 500 ml 25%igem Ammoniak versetzt und auf 1 l aufgefüllt), kühlt rasch ab und füllt mit Wasser zur Marke auf. 50 ml dieser Lösung werden mit 5 Tropfen 25%iger KaliumeisenIII-lösung versetzt und gegen einen nicht mit Eisencyanid versetzten Teil der Lösung photometriert (Hg-Lampe, Filter 530). Durch die Kompensationsmessung werden die Eigenfärbungen von Eisen, Chrom, Mangan usw. ausgeschaltet.

Nach C. E. CARDINI, W. JUNG und M. FUKSMAN[8] können 1–16 γ Co auf Grund der sehr empfindlichen Reaktion des Kobalts mit *β-Nitroso-α-Naphthol* photometrisch bestimmt werden. Man führt die Reaktion in schwach

---

[1] SARE u. ELVELYIM: J. biol. Chem. **99**, 473 (1932/33); MARSTON u. DEWEY: Australian J. Exptl. Biol. Med. Sci. **18**, 343 (1940).

[2] KIDSON, E. B., H. O. ASKEW u. J. K. DIXON: New Zealand J. Sci. Tech. **18**, 601 (1936); durch Chem. Zbl. **108**, I, 3994 (1937).

[3] Cox, H.: Analyst **69**, 235 (1944); durch Chem. Abstr. **38**, 5747 (1944).

[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 858 (1942).

[5] Analyst **53**, 31 (1928); vgl. diese Z. **86**, 249 (1931).

[6] Vgl. RITTERSHAUSEN, E. P. u. R. J. DE GRAY: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 806 (1942).; vgl. auch Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 26 (1943).

[7] Arch. Eisenhüttenw. **17**, 125 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, II, 455 (1944).

[8] Anales asoc. quim. Argentina **31**, 191 (1943); durch Chem. Abstr. **38**, 5746 (1944).

alkalischer Lösung aus, säuert dann mit Schwefelsäure an, schüttelt mit Benzol aus und mißt die Farbintensität der Benzollösung mit dem Pulfrich-Photometer und Filter S 47.

Das Verfahren von E. Bischof und G. Geuer[1], welches auf der Messung der Rosafarbe einer *KobaltIII-amminverbindung* beruht, ist nach Untersuchungen von E. Stengel[2] mit gewissen Einschränkungen zur Kobaltbestimmung *im Stahl* brauchbar. Auch die Verfahren von H. Pinsl[3] und Dietrich[4], bei welchen die Intensität der durch *konzentrierte Salzsäure* hervorgerufenen Blaufärbung gemessen wird, eignen sich nach Stengel zur Stahluntersuchung, doch macht sich der Bedarf an konzentrierter Salzsäure bei Serienbetrieb und im Schnell-Laboratorium unangenehm bemerkbar[5].

Trennungsmethoden. Die *Trennung des Kobalts von Eisen* ist nach V. North und R. C. Wells[6] sehr genau durchzuführen, indem man *Eisen* bei $p_H = 3{,}5$ *als Phosphat fällt.* Kobalt geht praktisch quantitativ in das Filtrat. Dieses Verfahren wird von R. S. Young und A. J. Hall[7] auf Grund eingehender Versuche zur Untersuchung von *Kobalterzen*, *Kobaltkonzentraten*, *Legierungen* u. dgl. empfohlen. Man bringt die Probe wie üblich in Lösung, entfernt die Metalle der Kupfer-Arsengruppe durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, vertreibt den Überschuß an Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat durch Kochen, verdünnt auf etwa 350 ml und versetzt nun die Lösung für je 0,1 g Eisen mit 30–35 ml einer Lösung von 34,05 g $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$ in 1 l Wasser. Sind größere Mengen Aluminium oder andere durch Natriumphosphat fällbare Metalle vorhanden, so muß mehr Fällungsmittel angewendet werden. Hierauf neutralisiert man mit Ammoniak, bis purpurrotes Kobaltphosphat auszufallen beginnt oder bis Lackmus blau gefärbt wird. Dies entspricht einem p_H-Wert von ungefähr 5,6, der durch Zugabe von 10 ml Essigsäure auf $p_H = 3{,}5$–$3{,}0$ erniedrigt wird. Nach vollständiger Oxydation des Eisens mit 5–20 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd erhitzt man einige Minuten, bis der Eisenphosphatniederschlag koaguliert, filtriert unter Zugabe von etwas Filterbrei und wäscht mit heißem, essigsäurehaltigem Wasser (25 ml Essigsäure auf 1 l Wasser). Die Kobaltbestimmung im Filtrat erfolgt nach Zersetzung des Überschusses an Wasserstoffperoxyd durch Fällen mit α-Nitroso-β-Naphthol oder elektrolytisch.

Nach den mitgeteilten Beleganalysen liefert das vorstehende Verfahren bei Bestimmung von 40 bis 100 mg Kobalt neben 0,5 g Eisen sehr genaue Resultate, die mit den nach der ZnO-Methode erhaltenen Werten voll-

[1] Angew. Ch. **54**, 238 (1941); vgl. diese Z. **124**, 435 (1942).
[2] Vgl. S. 344, Fußnote 6.
[3] Arch. Eisenhüttenw. **13**, 333 (1940); vgl. diese Z. **124**, 434 (1942).
[4] Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **20**, 600 (1941).
[5] Das Salzsäureverfahren wurde in letzter Zeit auch von W. W. Clarke [Iron Age **150**, Nr. 23, 45 (1942); Chem. Abstr. **37**, 577 (1943)] zur Kobaltbestimmung im Stahl empfohlen.
[6] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 859 (1942).
[7] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 262 (1946).

ständig übereinstimmen. Die Zinkoxydmethode erfordert viel vorsichtigeres Arbeiten und bedeutend mehr Zeit als das Phosphatverfahren. Es wurden besondere Versuche darüber angestellt, um festzustellen, wieviel Kobalt von verschiedenen bei Trennungen angewendeten Eisenniederschlägen zurückgehalten wird. Es ergab sich, daß bei Fällung von 0,5 g Fe in einem Literkolben bei Fällung mit Ammoniak 66,7% des anwesenden Kobalts, bei Fällung mit ZnO 13,6%, bei Fällung mit Na_3PO_4 aber nur 0,98% des Kobalts zurückgehalten werden.

Ein von B. S. Evans[1] angegebenes Trennungsverfahren des Kobalts und Nickels von Eisen beruht darauf, daß KaliumkobaltIII-nitrit aus schwach salpetersaurer Lösung zweiwertige Metalle, wie Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Fe fällt, während dreiwertiges Eisen in Lösung bleibt.

Nach W. R. Schoeller[2] können beim Arbeiten in ammoniakalischer Lösung auch *Nickel und Kobalt von einander als Phosphate getrennt* werden. Aus einem Kobalt-Nickelgemisch fällt in stark ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumphosphat nur das Kobalt als $CoNH_4PO_4$, während Nickel in Lösung bleibt. Versetzt man dagegen die ammoniakalische Kobalt-Nickellösung in Gegenwart von Kaliumpersulfat mit Ammoniumphosphat, so scheidet sich nach dem Neutralisieren nur das Nickel als $NiNH_4PO_4$ ab, während Kobalt als komplexes Ammin in Lösung bleibt. Die erste Arbeitsweise wird angewendet, wenn es sich um die Bestimmung kleiner Mengen Nickel in einem Kobaltsalz handelt. Als Fällungsmittel dient eine Lösung von 5 g $(NH_4)_2HPO_4$, 5 g NH_4Cl und 25–30 ml konz. Ammoniaklösung, mit Wasser auf 200 ml verdünnt. Man fügt diese Lösung zu der schwach sauren kalten Lösung des Kobaltsalzes (die bis 1 g Co enthalten kann), erhitzt, bis die weinrote Lösung Lilafarbe angenommen hat und läßt 15 Minuten auf dem kochenden Wasserbad stehen. Kobalt wird vollständig gefällt, Nickel kann im Filtrat mit Dimethylglyoxim bestimmt werden. Die zweite Arbeitsweise dient vornehmlich zur Bestimmung kleiner Mengen Kobalt neben viel Nickel. Man versetzt mit einem Lösungsgemisch von 5 g $(NH_4)_2HPO_4$, 5 g NH_4Cl, 2 g $K_2S_2O_8$ in 40 ml 8,5 n Ammoniaklösung, erhitzt auf 80°, gibt noch 2 g $K_2S_2O_8$ zu, kocht 1 Minute, kühlt ab, neutralisiert sorgfältig mit Salzsäure und läßt über Nacht stehen. Im Filtrat des Nickelniederschlages kann Kobalt auf Grund der roten Farbe des Chloropentammin-komplexes colorimetrisch bestimmt werden.

K. A. Nenadkevich und V. S. Saltykova[3] geben *zwei Trennungsmethoden von Kobalt und Nickel* an, welche auf den *Unterschieden in der Beständigkeit der Cyankomplexe* der beiden Metalle beruhen. Das erste Verfahren benutzt die Tatsache, daß der Nickelcyankomplex durch starke Säure zersetzt wird, während der KobaltIII-cyankomplex nicht angegriffen

---

[1] Analyst **68**, 67 (1943); durch Chem. Abstr. **37**, 3010 (1943); vgl. auch Evans, B. S. u. D. G. Higgs: Analyst **70**, 158 (1945); Chem. Abstr. **39**, 3221 (1945).

[2] Analyst **69**, 8 (1944); durch Chem. Abstr. **38**, 1444 (1944).

[3] J. analytic. Chem. (USSR) **1**, 123 (1946); durch Chem. Abstr. **41**, 662 (1947); vgl. auch Nenadkevich, K. A.: C. r. Acad. USSR **49**, 31 (1945); Chem. Abstr. **40**, 7055 (1946).

wird und als $Ag_3Co(CN)_6$ abgeschieden und gewogen werden kann. Das zweite Verfahren beruht darauf, daß bei der Elektrolyse der Cyanide das gesamte Nickel an der Anode als schwarzes Nickeloxyd abgeschieden wird, während Kobalt in Lösung bleibt. Die Metallabscheidung an der Kathode wird durch Zugabe von Kaliumchromat als Depolarisator verhindert.

H. Kirtchik[1] empfiehlt zur Nickelbestimmung in Kobaltstählen und Kobaltlegierungen eine Modifikation der Methode von F. Feigl und H. J. Kapulitzas[2], die darauf beruht, daß der *Nickelcyankomplex* $[Ni(CN)_4]''$ *durch Formaldehyd zerlegt* wird und Nickel aus der entstandenen Lösung durch Dimethylglyoxim gefällt werden kann, während der Kobaltkomplex $[Co(CN)_6]'''$ von Formaldehyd nicht angegriffen wird. Man löst die zu untersuchende Probe in Salzsäure und Salpetersäure, entfernt das überschüssige Eisen durch Extraktion der stark salzsauren Lösung mit Isopropyläther, raucht die zurückbleibende Flüssigkeit mit Perchlorsäure ab, um Chrom in Chromat überzuführen und verflüchtigt dieses zum größten Teil als CrO_2Cl_2 durch Kochen mit rauchender Salzsäure. Die verbleibende Lösung wird neutralisiert und mit so viel Natriumcyanid versetzt, daß sich der zunächst gebildete Niederschlag wieder löst. Man oxydiert hierauf mit Wasserstoffperoxyd, fügt zur Fällung des Nickels festes Dimethylglyoxim und Formaldehyd zu, filtriert, löst den Niederschlag in Salpetersäure, raucht mit Schwefelsäure ab und bestimmt nun das Nickel entweder nach erneuter Fällung mit Dimethylglyoxim gewichtsanalytisch oder nach dem Cyanidverfahren maßanalytisch. Das Verfahren kann zur Bestimmung von 0,05 bis 30% Nickel neben 20–60% Kobalt und beliebigen anderen Metallen dienen.

A. K. Sharova, G. I. Chufarov und M. S. Shnee[3] fanden als beste Bedingungen für die Trennung des Kobalts von Nickel nach dem *Hypochloritverfahren* Fällung bei $p_H = 5$ mit einer Lösung, die 20–50 g aktives Chlor im Liter enthält. Nach Zusatz der Hypochloritlösung wird mit 8%iger Natriumbicarbonatlösung oder 2%iger Natriumcarbonatlösung bei Raumtemperatur neutralisiert. Der Niederschlag wird mit 0,01 n Salzsäure oder 0,01–0,05 n Schwefelsäure gewaschen. A. Kurtenacker.

Nickel. *Gewichtsanalyse.* J. T. Minster[4] gibt eine Arbeitsvorschrift für die Nickelbestimmung in fast reinem Nickel. Man löst etwa 0,1 g Probe in 20 ml 7,5 n Salpetersäure, verdünnt auf 250 ml, versetzt mit 25 ml 10%iger Weinsäurelösung, erhitzt zum Sieden, fügt 100 ml kaltes Wasser und 50 ml 1%iger alkoholischer Lösung von Dimethylglyoxim zu, läßt aus einer Bürette konz. Ammoniak bis zum Auftreten der rosa Färbung zufließen und gibt noch einen Überschuß von 5 ml Ammoniakflüssigkeit zu. Am nächsten Morgen wird die auf 25–30° abgekühlte Lösung durch einen Filtertiegel filtriert, der Niederschlag wird 6mal mit Wasser von 25° gewaschen, bei

[1] Analytic. Chem. **19**, 95 (1947),.
[2] Diese Z. **82**, 417 (1930).
[3] Tsvetinje Metal **19**, Nr. 6, 44 (1946); durch Chem. Abstr. **41**, 3709 (1947).
[4] Analyst **71**, 424 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 7055 (1946).

110° getrocknet und gewogen. Bei sorgfältiger Arbeit sollen die Resultate selbst in 99,5%igem Nickel auf 0,05% stimmen. Bei Anwendung größerer Reagensmengen ergeben sich im allgemeinen zu hohe Resultate.

Maßanalyse. Bei der in den letzten Jahren wiederholt empfohlenen *Nickeltitration mit Dimethylglyoximlösung* wird das Titrationsende am besten durch Tüpfeln auf Filtrierpapier festgestellt, das mit Nickellösung oder mit Dimethylglyoximlösung getränkt ist[1]. Andere Arten der Endpunktbestimmung (Blaufärbung der ammoniakalischen Flüssigkeit bei Nickelüberschuß, Rotfärbung der mit EisenII-salz versetzten Lösung bei Überschuß an Dimethylglyoxim) sind nach W. D. Bogatski, L. Ja. Dsjubanna und R. Kossaja[2] weniger geeignet, weil sie das Titrationsende zu früh anzeigen. Zur Durchführung der Tüpfelprobe legt man nach R. I. Agladze und N. T. Hofman[3] einen kleinen Streifen Reagenspapier auf ein Stück weiße Pappe und bedeckt das Reagenspapier mit einem gleich großen Streifen nicht getränkten Filtrierpapieres. Beim Tüpfeln bringt man einen Tropfen Lösung auf das oben liegende Filter, die Flüssigkeit dringt durch das obere Filter auf das Reagenspapier und verursacht hier einen charakteristischen roten Fleck, ohne daß etwa in der Flüssigkeit befindliche Niederschlagsteilchen stören. Man titriert in siedend heißer, schwach ammoniakalischer Lösung mit alkoholischer Lösung von Dimethylglyoxim. Von jeder Probe werden drei Paralleltitrationen ausgeführt, bei welchen der Endpunkt mit steigender Genauigkeit ermittelt wird. In der letzten Titration arbeitet man zur Erhöhung der Titrationsschärfe in konzentrierter Lösung. Der Wirkungswert der Dimethylglyoximlösung wird mit Nickellösungen von bekanntem Gehalt festgestellt. Die Nickelbestimmung kann in Gegenwart der gefällten Hydroxyde von Eisen, Aluminium oder Mangan, auch in Anwesenheit von Kieselsäure ausgeführt werden. Kobalthaltige Proben titriert man in mit Essigsäure-Acetat gepufferter Flüssigkeit[1]. In Lösung befindliches Eisen stört sehr. Seine nachteilige Wirkung kann durch Zugabe eines Überschusses an Natriumfluorid aufgehoben werden, weniger gut durch Überführen in komplexes Tartrat[4]. Edelmetalle (Pt, Pd, Ir, Rh) und Kupfer müssen vor der Nickelbestimmung entfernt werden. M. I. Levina und I. V. Tananaev[5] bewerkstelligen dies durch Schütteln der schwefelsauren Probelösung mit Zink- oder Bleiamalgam. Anwesendes Eisen wird dabei zur zweiwertigen Stufe reduziert. Man macht ammoniakalisch, oxydiert mit Wasserstoffperoxyd, säuert mit Salzsäure an, versetzt mit 1 g Natriumacetat und 2–3 g Natriumfluorid und titriert heiß mit Dimethylglyoximlösung. Zur Nickelbestimmung im *Stahl* löst man nach A. K. Babko und M. V. Korotun[4] 0,5–1,0 g Probe in Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure und vertreibt die Stickoxyde durch Kochen. Nun fügt man 5–6 g Natrium-

[1] Block, E., G. Gad u. B. Krüger: Metall u. Erz **37**, 495 (1940); **38**, 325 (1941); durch Chem. Zbl. **112**, I, 1850 (1941); **113**, I, 1406 (1942).

[2] Betriebslab. (USSR) **9**, 472 (1940); durch Chem. Zbl. **112**, II, 1177 (1941).

[3] Betriebslab. (USSR) **12**, 243 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 7056 (1946).

[4] Babko, A. K. und M. V. Korotun: Betriebslab. (USSR) **11**, 896 (1945); durch Chem. Abstr. **40**, 7056 (1946).

[5] Betriebslab. (USSR) **12**, 245 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 7056 (1946).

fluorid zu, macht schwach ammoniakalisch und titriert mit Dimethylglyoximlösung. Für die Untersuchung von *kupferhaltigen Legierungen* geben Babko und Korotun[1] zwei Verfahren an. Darnach scheidet man das Kupfer entweder durch Schütteln mit 1–3 g Zink- oder Aluminiumspänen ab und titriert dann in mit überschüssigem Tartrat versetzter ammoniakalischer Lösung, oder man versetzt die Lösung der Metallprobe mit 5 g Natriumfluorid, macht schwach essigsauer, fügt 1–2 g Kaliumjodid zu, läßt Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Stärkeblaufärbung zufließen und titriert dann mit Dimethylglyoximlösung.

Colorimetrie. Das in den letzten Jahren am meisten bearbeitete Verfahren der colorimetrischen Nickelbestimmung beruht auf der von F. Feigl[2] angegebenen Reaktion des Nickels mit *Dimethylglyoxim und einem Oxydationsmittel.* Das Verfahren ist zuerst von A. P. Rollet[3] für die Nickelbestimmung im *Stahl* empfohlen worden und wird in der Modifikation von W. M. Murray und S. E. Ashley[4] wie folgt ausgeführt:

Man löst 0,4 g Stahl im 1 Liter-Meßkolben in 25 ml Salpetersäure (1+1), füllt nach Abkühlen mit Wasser zur Marke auf und läßt 5–10 Minuten zum Absitzen unlöslicher Stahlbestandteile stehen. Von der überstehenden klaren Flüssigkeit pipettiert man 25 ml in ein 100 ml-Meßkölbchen und setzt nacheinander unter Schütteln zu: 10 ml 10%ige Citronensäurelösung, 5 ml gesättigtes Bromwasser, 5 ml Ammoniakflüssigkeit (1+1), 3 ml 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung. Man füllt mit Wasser auf 100 ml auf und photometriert die durchgeschüttelte klare rote Lösung innerhalb 10 Minuten nach Zugabe der Reagenzien mit dem Pulfrich-Photometer unter Vorschaltung des grünen Farbfilters S 53.

An Stelle des Pulfrich-Photometers können auch andere Photometer mit gleich gutem Erfolg angewendet werden. Spektrallampen sind nicht notwendig, es genügen Glühlampen mit Farbfilter. Spannungsschwankungen zwischen 220 und 150 Volt verursachen keine merkliche Änderung der Werte. Das Beersche Gesetz gilt im Bereich von 0,5 bis 5 γ Ni/ml. Unter 0,5 γ Ni/ml ist die Messung nicht mehr zuverlässig, oberhalb 5 γ Ni/ml sind die Werte schlecht reproduzierbar[5]. Die Farbe der Nickel-Dimethylglyoximlösung vertieft sich im Laufe der Zeit. Daher ist es notwendig, bei Aufnahme der Eichkurve und bei der eigentlichen Analyse die gleiche Zeitspanne zwischen Ansatz des Reaktionsgemisches und Photometrieren einzuhalten[6].

Das in der obigen Arbeitsvorschrift angegebene Brom kann durch andere Oxydationsmittel ersetzt werden, z. B. durch Bromat-Bromid, Natriumchlorit, Persulfat[5], Jodlösung[7]. Das von B. Jones[8] angewendete Natrium-

[1] Betriebslab. (USSR) **11**, 896 (1945); durch Chem. Abstr. **40**, 7056 (1946).

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 758 (1924); vgl. diese Z. **66**, 176 (1925).

[3] C. r. **183**, 212 (1926); vgl. diese Z. **82**, 420 (1930); **86**, 252 (1931).

[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **10**, 1 (1938); vgl. diese Z. **118**, 374 (1939/40).

[5] Wulff, P. u. A. Lundberg: Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker, Nr. **48**, 76 (1944).

[6] Maassen, G.: Die Chemie **56**, 234 (1943); Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker, Nr. **48**, 70 (1944).

[7] Vaughan, E. J.: Further Advences in the Use of the Spekker Photoelectric Absorptiometer in Metallurgical Analysis, S. 3–6; London, The Institute of Chemistry Lectures 1941–1942.

[8] Analyst **54**, 582 (1929); vgl. diese Z. **86**, 251 (1931).

hypochlorit ist nach P. Wulff und A. Lundberg[1] als Oxydationsmittel ungeeignet. An Stelle der alkoholischen Lösung des Dimethylglyoxims wird mitunter eine Lösung dieses Stoffes in Ammoniak empfohlen[2]. Eine Temperatursteigerung von 20° auf 30° hat praktisch keinen Einfluß auf die Analysenergebnisse[1].

Von den Begleitelementen des Nickels im Stahl verursacht Mangan nur geringe Störungen, die sich durch Photometrieren gegen eine gleichartig zusammengesetzte Vergleichslösung weitgehend ausschalten lassen. Kupfer bildet eine rotbraun gefärbte Verbindung mit Dimethylglyoxim, die aber erst bei größeren Kupfergehalten (über 4% Cu) störend wirkt. Chrom veranlaßt bei der Bestimmung kleiner Nickelgehalte in chromreichen Stählen zu hohe Nickelwerte. Zur Vermeidung der Fehler oxydiert man das vorhandene Chrom mit Perchlorsäure zu Chromat und vertreibt das entstandene freie Chlor vor dem Photometrieren durch Verkochen im offenen Becherglas. Kobalt bildet mit Dimethylglyoxim und Oxydationsmittel eine gelbbraune Färbung, die aber erst stört, wenn neben 1 γ/ml Nickel mehr als die 20fache Menge Kobalt zugegen ist. Größere Kobaltmengen müssen vor der Nickelbestimmung entfernt werden. Vanadin und Molybdän stören nicht. Kiesel- und Wolframsäure werden durch Abrauchen mit Überchlorsäure schnell und flockig abgeschieden, so daß die überstehende klare Lösung ohne Filtration pipettiert werden kann ([1,3]).

Eisen wird im allgemeinen durch Zugabe von Citrat unschädlich gemacht. Wenn sehr kleine Nickelgehalte neben sehr viel Eisen (große Einwage) zu bestimmen sind, ist es vorteilhaft, Eisen mit Pyrophosphat zu tarnen, da dieses die Eigenfarbe des Eisens besser beseitigt als Citrat[1]. W. B. Sobers[4] entfernt Eisen vor der Nickelbestimmung durch Fällen mit Zinkoxyd-Aufschlemmung.

G. Maassen[3] empfiehlt auf Grund seiner Untersuchungen folgende Abänderung der Arbeitsweise von Murray und Ashley (S. 354) für die Nickelbestimmung im *Stahl*, bei welcher alle störenden Einflüsse ausgeschaltet sind:

Man löst 0,4 g Stahl in einem Gemisch von je 20 ml Perchlorsäure (60%ig) und Salpetersäure (1+1). Hochchrom- oder wolframhaltige Stähle werden in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydiert und mit 20 ml Perchlorsäure versetzt. Man erhitzt bis zum Rauchen, läßt kurz abkühlen, fügt 50 ml heißes Wasser zu und kocht etwa 1 Min. lang im offenen Becherglas zur Vertreibung des Chlors. Man überspült die Lösung hierauf in einen 500 ml-Meßkolben, füllt mit Wasser zur Marke auf, pipettiert 25 ml in ein 100 ml-Meßkölbchen und versetzt unter Schütteln mit folgenden Zusätzen: 10 ml Citratlösung (200 g Ammoncitrat gelöst, mit Wasser auf 1 l aufgefüllt und mit 1 l Ammoniaklösung (1+1) versetzt),

[1] Wulff, P. u. A. Lundberg: Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker, Nr. **48**, 76 (1944).
[2] Murty, G. V. L. N. u. N. B. Sen: Pr. Indian Acad. Sci. **21** A, 73 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 3754 (1945); vgl. auch E. J. Vaughan (S. 354 Fußnote 7).
[3] Maassen, G.: Die Chemie **56**, 234 (1943); Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker, Nr. **48**, 70 (1944).
[4] Am. Foundryman **8**, 45 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 4561 (1945).

5 ml Bromwasser (etwa 1,5%ig, hergestellt durch Schütteln von 40° warmem Wasser mit überschüssigem Brom), 3 ml 1%iger Lösung von Dimethylglyoxim in verdünntem Alkohol (4+1). Man füllt mit Wasser auf und photometriert gegen Wasser mit Filter S 53.

Die Bestimmung ist einschließlich Lösen und Abrauchen in 12 Minuten durchführbar. Die Fehler betragen 0,00–0,05% für Gehalte von 0,1–4% Ni. Für Nickelgehalte über 5% ist das Verfahren weniger gut geeignet.

Weitere Modifikationen der Nickelbestimmung im *Stahl* nach dem Dimethylglyoxim-Brom-Verfahren findet man u. a. bei G. R. Makepeace und C. H. Craft[1], sowie H. L. Mauzy und H. Yellin[2]. – C. G. Hummon[3], R. I. Mays[4], A. M. Dymov und O. A. Volodina[5] benutzen Persulfat als Oxydationsmittel: Man löst nach den letzten Autoren 0,1 g Probe in Salpeter-Schwefelsäure, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf, pipettiert einen passenden Anteil der filtrierten Lösung ab, fügt Seignettesalz zu, neutralisiert mit Natronlauge, versetzt mit 10 ml 3%iger Lösung von Ammoniumpersulfat und 10 ml alkoholischer Dimethylglyoximlösung, verdünnt und photometriert nach 10 Minuten.

Bei der Nickelbestimmung in *Aluminium-Legierungen* sind Eisen und Mangan, in den Mengen, in denen sie in Aluminium-Legierungen vorkommen, unschädlich. Der durch Kupfer bedingte Fehler kann nach F. Sinigaglia[6] rechnerisch durch empyrisch festgestellte Gleichungen ausgeschaltet werden, falls der Kupfergehalt 6% nicht übersteigt und der Nickelgehalt nicht unter 0,1% liegt.

0,5 g Probespäne werden in einem bedeckten 400 ml-Becherglas in 25 ml Natronlauge (10%ig) gelöst. Man läßt die Lauge zunächst bei Zimmertemperatur dann unter Erwärmen einwirken. Wenn alles Aluminium in Lösung gegangen ist verdünnt man mit 250 ml heißem Wasser, filtriert nach dem Abkühlen und wäscht den Rückstand einige Male mit heißem Wasser aus. Der Rückstand wird mit 12 ml siedender Salpetersäure (1+1) auf dem Filter gelöst, die Lösung wird mit dem oben erhaltenen Filtrat vereinigt, auch das Filter wird geöffnet dazugegeben. Man erhitzt zur Auflösung der letzten Metallreste auf dem Sandbad, verdünnt mit 50 ml heißem Wasser und füllt nach dem Abkühlen auf 200 ml auf. Von der Lösung entnimmt man 4 oder 8 ml, je nachdem die Bestimmung mit dem Leifo- oder Pulfrich-Photometer ausgeführt wird, gießt die entnommenen Anteile in einen 100 ml-Meßkolben, versetzt mit 5 ml Citronensäure (10%ig), 5 ml gesättigtem Bromwasser, 5 ml Ammoniak (1+1) und 1 ml alkoholischer Dimethylglyoxim-Lösung, füllt auf und photometriert gegen Wasser (Lichtquelle Quecksilberlampe, Filter mit einer Wellenlänge von 5300 Å, 50 mm Küvette). Berechnung des Nickelgehaltes: (m = Extinktionskoeffizient). Ni % = [m — (0,00166 · Cu %)] · 10 (Leifo); Ni % = $\frac{1}{2}$ · [m — (0,00166 · Cu %)2] · 10 (Pulfrich).

Bei Legierungen mit kleinen Nickelgehalten (0,1–0,2%) nimmt man die doppelte Lösungsmenge für jede Bestimmung (8 bzw. 16 ml), hat also zur Berechnung der Nickelprozente jeden der vorstehenden Ausdrücke durch 2 zu dividieren.

---

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 375 (1944).
[2] Metal Progreß **45**, 689 (1944); durch Chem. Abstr. **39**, 4561 (1945).
[3] Steel **114**, Nr. 25, 97 (1944); durch Chem. Abstr. **39**, 4561 (1945).
[4] Chemist-Analyst **35**, 62 (1946); durch Chem. Abstr. **41**, 48 (1947).
[5] Betriebslab. (USSR) **12**, 534 (1946); durch Chem. Abstr. **41**, 1171 (1947).
[6] Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker, Nr. **48**, 107 (1944).

Nach den vom Verfasser mitgeteilten Beleganalysen stimmen die nach dem mitgeteilten Verfahren erhaltenen Zahlen fast vollständig mit den gewichtsanalytisch gefundenen Werten überein.

D. F. Phillips und L. L. Edwards[1] bestimmen *Nickel und Kupfer* nebeneinander in *Aluminiumlegierungen*. Man löst 0,1 g Probe in Salpeter-Salzsäure, filtriert, wenn nötig, füllt im Meßkolben auf 200 ml auf, pipettiert für jede Bestimmung 10 ml in einen 100 ml Neßler-Zylinder ab und versetzt mit 5 ml Citronensäurelösung und 15 ml Ammoniakflüssigkeit. Zur Kupferbestimmung fügt man 5 ml 1%ige Lösung von Gummi arab. und 10 ml 0,1%ige Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbamat zu. Für die Nickelbestimmung wird die Lösung mit 0,5 ml 0,05 n Jod-Jodkaliumlösung und 10 ml 0,2%iger Dimethylglyoximlösung in 7,5 n Ammoniaklösung versetzt. In beiden Fällen füllt man zu 100 ml auf und photometriert mit Violettfilter.

Zur *Nickelbestimmung in Kupferlegierungen* löst man nach J. H. High[2] 0,5 g der Legierung in Salpeter-Schwefelsäure oder Königswasser und dampft die Lösung ein. Dann füllt man auf 1 l auf, pipettiert 1 ml ab, verdünnt in einem 100 ml-Meßkolben mit 40–80 ml Wasser und versetzt mit 1 ml Jodlösung (die 24,5 g J und 30–35 g KJ im Liter enthält) und 10 ml Dimethylglyoximreagens (0,5 g Dimethylglyoxim in 500 ml 7,5 n Ammoniak gelöst und mit 500 ml 10%iger Citronensäurelösung gemischt). Man füllt zur Marke auf und photometriert 10–30 Minuten nach dem Reagenszusatz. Die durch Kupfer bedingte Störung wird durch Untersuchung entsprechender Vergleichslösungen ausgeschaltet. Die vorstehende Arbeitsweise gilt für Legierungen, welche bis zu etwa 5% Ni enthalten. Bei höherem Nickelgehalt sind die Volumina der Reagenzien passend zu ändern. Das Verfahren gibt nach Angaben des Verfassers für Legierungen mit 0,5 bis 17,7% Ni zufriedenstellende Resultate.

Für die *Nickelbestimmung in Bronze* löst H. Seaman[3] die Probe in Salpetersäure, filtriert von Metazinnsäure ab und scheidet Kupfer und Blei durch Elektrolyse ab. Die Reagenzien für die Nickelbestimmung sind: Gesättigtes Bromwasser, Lösung von 10 g Dimethylglyoxim in 650 ml konz. Ammoniak und Auffüllen auf 1 l, ferner Ammoniumcitrat, um die Störungen durch Eisen und Mangan auszuschalten.

G. Haim und B. Tarrant[4] entfernen das störende Kupfer zum größten Teil durch Fällung mit Ammoniumhypophosphit. Der kleine in Lösung verbleibende Kupferrest ist unschädlich.

0,1 g der Probespäne werden in einem 100 ml-Becher in 2 ml Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird bis zum Auftreten einer grünlichen Färbung eingedampft. Man verdünnt mit Wasser auf 20 ml, fügt 5 ml 5%ige Ammoniumhypophosphit-Lösung zu, erhitzt zum Sieden, kocht 3 Min. lang und kühlt ab. Hierauf filtriert man in einen 250 ml-Meßkolben, wäscht den Niederschlag mit lauwarmem Wasser gut aus und füllt nach dem Auskühlen zur Marke

[1] Metal Ind. (London) **66**, 409 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 4017 (1945).
[2] Analyst **70**, 258 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 4300 (1945).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 354 (1944).
[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 51 (1946).

auf. 25 ml der Lösung werden in einem 100 ml-Meßkolben nacheinander mit folgenden Reagenzien versetzt, wobei nach jedem Zusatz gut durchgeschüttelt wird: 10 ml 10%iger Citronensäurelösung, 2 ml 0,1 n Jodlösung, 10 ml Ammoniak (D 0,88) und 4 ml 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung. Man schüttelt nochmals gut durch, füllt zur Marke auf und photometriert nach 10–30 Minuten.

Die Arbeitsvorschrift gilt für Nickelgehalte bis zu 5%. Für Nickelgehalte zwischen 5 und 10% benutzt man 10 ml Probelösung (statt 25 ml), für höhere Gehalte entsprechend kleinere Anteile.

Das Verfahren wurde an einer Reihe von Bronzeproben überprüft. Die Werte stimmen mit den gewichtsanalytisch festgestellten Nickelgehalten, besonders bei Gehalten von mehr als 3% Ni, auf wenige Hundertstel Prozent überein.

V. P. Ochotin und A. P. Sytschoff[1] gaben ein Verfahren der colorimetrischen Nickelbestimmung an, bei welchem die Farbmessung an dem *Niederschlag* von *Nickel(II)-dimethylglyoxim* erfolgt, der in Äther unter Zugabe von Kollodium und etwas Alkohol zu einer gleichmäßigen Suspension verteilt wird. R. Juza und R. Langheim[2] suchten das Verfahren zu verbessern, indem sie den Nickelniederschlag durch Zugabe von Gelatine kolloid lösten. Nach P. Wulff und A. Lundberg[3] liefert das Verfahren aber auch in der verbesserten Form ungenaue Resultate.

Zur Bestimmung kleiner Nickelmengen in Silicatgesteinen *extrahieren* E. B. Sandell und Perlich[4] *das mit Dimethylglyoxim abgeschiedene Nickel* aus der ammoniakalischen Citratlösung der Probe *mit Chloroform*. Durch Schütteln des Chloroformextraktes mit verdünnter Salzsäure wird das Nickel in die wässrige Phase rückgeführt und kann hier nach dem Verfahren von Rollet (S. 354) colorimetrisch bestimmt werden.

A. J. Hall und R. S. Young[5] entfernen vor dieser Art der Nickelbestimmung die Metalle der Kupfergruppe durch Fällen mit Schwefelwasserstoff oder elektrolytisch, Eisen durch Fällen als Phosphat bei p_H 5,6 oder durch Ausschütteln mit Äther als $FeCl_3$, Kobalt durch Zugabe von überschüssigem Ammoniumrhodanid und Ausschütteln mit Amylalkohol-Äther (3:1). Die wäßrige Phase wird durch Erhitzen von Amylalkohol und Äther befreit, nach Zusatz von Ammoniumcitrat ammoniakalisch gemacht, mit Dimethylglyoxim gefällt und der Niederschlag mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Farbmessung führen Hall und Young in der mit Äthylalkohol verdünnten Chloroformlösung mit dem Spekker-Absorptiometer unter Verwendung von Spektrum-Violettfilter aus.

O. R. Alexander, E. M. Godar und N. J. Linde[6] verwenden eine weitere Modifikation des Verfahrens von Sandell und Perlich zur Bestimmung von Spuren Nickel in Nahrungsmitteln, biologischen Materialien und im Stahl. Die Lösung der Probe wird in einem Scheidetrichter nach Zugabe von Ammoniumcitratlösung mit Ammoniak gegen Phenolphthalein neutrali-

[1] Diese Z. **90**, 109 (1932).
[2] Angew. Ch. **50**, 262 (1937).
[3] Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker, Nr. **48**, 76 (1944).
[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 309 (1939).
[5] Analyst **71**, 479 (1946); durch Chem. Abstr. **41**, 46 (1947).
[6] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 206 (1946).

siert, mit Dimethylglyoximlösung versetzt und zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Extrakte enthalten das gesamte Nickel, das durch Ausschütteln mit 0,5 n Salzsäure wieder in die wäßrige Phase übergeführt wird. Zur colorimetrischen Bestimmung verwenden die Autoren die Nickelreaktion mit Natrium-diäthyldithiocarbamat. Dazu wird die salzsaure Lösung nach Zugabe von Citratlösung ammoniakalisch gemacht, mit 0,2%iger wäßriger Carbamatlösung versetzt und mit Isoamylalkohol ausgeschüttelt. Die gefärbte Nickelverbindung geht in den Isoamylalkohol über und wird hier photometriert. Wegen der Einzelheiten der Durchführung muß auf die ausführliche Arbeitsvorschrift in der Arbeit von Alexander u. Mitarb. verwiesen werden. Nach den mitgeteilten Beleganalysen bewährte sich das Verfahren selbst noch bei der Bestimmung von wenigen Tausendstel γ Nickel.

R. S. Young, E. H. Strickland und A. Leibowitz[1] bestimmen kleine Nickelmengen ebenfalls durch Extraktion des Dimethylglyoximkomplexes mit Chloroform und Rücküberführen in die wäßrige Phase durch Schütteln mit Salzsäure. Diese Lösung wird aber mit gestellter Dithizon-Lösung titriert, nachdem man sie mit Natriumacetat-Ammoniumrhodanid auf $p_H = 8$ gebracht hat.

D. G. Foulke[2] benutzt die Chloroform-Extraktion des Dimethylglyoximkomplexes zur Trennung des Nickels von farbigen Ionen (Chromat, Kobalt) bei der Untersuchung von Elektroplattierungsbädern. Kupfer-dimethylglyoxim geht mit dem Nickel in die Chloroformschicht, kann aber daraus meist durch Waschen mit Ammoniak entfernt werden. Große Mengen Kupfer werden am besten vor der Nickelbestimmung durch Fällen mit Schwefelwasserstoff entfernt.

E. Passamaneck[3] *extrahiert den Nickeldimethylglyoximkomplex* aus der ammoniakalischen Citratlösung *mit Pyridin* und photometriert diese Lösung. Das Verfahren wurde vom Verfasser zur Bestimmung kleiner Nickelmengen (9 bis 100 Teile je Billion) in natürlichen Wässern verwendet; es kann aber auch zur Nickelbestimmung in anderen Materialien dienen.

J. Kinnunen[4] benutzt zur colorimetrischen Nickelbestimmung in technischen Produkten die Tatsache, daß die Lichtabsorption der *grünen Nickelsalzlösungen* unabhängig ist von der Temperatur und von der Konzentration der Lösungen an Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kaliumsulfat oder Thioharnstoff. Das Beersche Gesetz gilt. Die durch Kupfer bewirkten Störungen werden durch Zugabe von Schwefelsäure-Thioharnstoff, die Eisenstörungen durch Zusatz von Phosphorsäure beseitigt. Organische Substanzen werden durch Permanganat oxydiert, der Überschuß wird mit schwefliger Säure entfernt. In schwierigen Fällen wird Nickel zunächst aus ammoniakalischer Tartratlösung mit Dimethylglyoxim gefällt und der Nie-

---

[1] Analyst **71**, 474 (1946); durch Chem. Abstr. **41**, 48 (1947).

[2] Monthly Rev. Am. Electroplater's Soc. **32**, 7 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 1367 (1945).

[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 257 (1945).

[4] Metall u. Erz **41**, 158 (1944); Chem. Zbl. **116**, I, 459 (1945); Chem. Abstr. **41**, 3710 (1947).

derschlag dann in Schwefelsäure gelöst. Die zu messende Lösung soll 50–500 mg Nickel enthalten. Die Messung der Lichtabsorption erfolgt mit einem lichtelektrischen Colorimeter mit Rotfilter. Die Eichkurve wird mit Lösungen ähnlicher Zusammensetzung aufgenommen. Das Verfahren bewährte sich bei der Untersuchung von Nickelkonzentraten, Nickel-Kupferlegierungen, Nickelsulfat, Nickeloxyd, Neusilber usw. A. KURTENACKER.

Zur Schnellanalyse von Nickelbronze löst man die Probe nach W. T. ELWELL und J. MCPHEAT[1] in einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Brom und vertreibt das Zinn durch Erhitzen als ZinnIV-bromid. In der von Zinn befreiten Lösung werden Kupfer und Blei elektrolytisch bestimmt, Nickel wird nach dem Cyanidverfahren mit Silbernitrat als Indikator titriert. Zur Zinnbestimmung scheidet man Kupfer aus einer besonderen Probe mit Eisen ab, reduziert Zinn im Filtrat mit Nickelmetall und titriert mit Kaliumjodat. A. KURTENACKER.

[1] Metallurgia **32**, 105 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 5204 (1945).